

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

AD 3790

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES : Physique

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Monsieur MAROY

pour obtenir

Le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Polymérisations catalysées par les sels métalliques

Soutenue le

24 Février 1970

devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER Président

P. SIGWALT Examineurs

E. MARECHAL

H. SEKIGUCHI Membre Invité

ERRATA

		AU LIEU DE	LIRE
préambule	ligne 5	wich	which
page 1	ligne 12	d'action	de l'action.
page 4	lignes 23 et 24	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{CMe}_2^+,\text{AlCl}_4^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{CMe}_2^+,\text{AlCl}_4^-$
page 8	ligne 6	étant	était
page 43	ligne 7	nulles	infinies
page 49	ligne 17	Ca	Ga

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES : Physique

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Monsieur MAROY

pour obtenir

Le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Polymérisations catalysées par les sels métalliques

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER Président

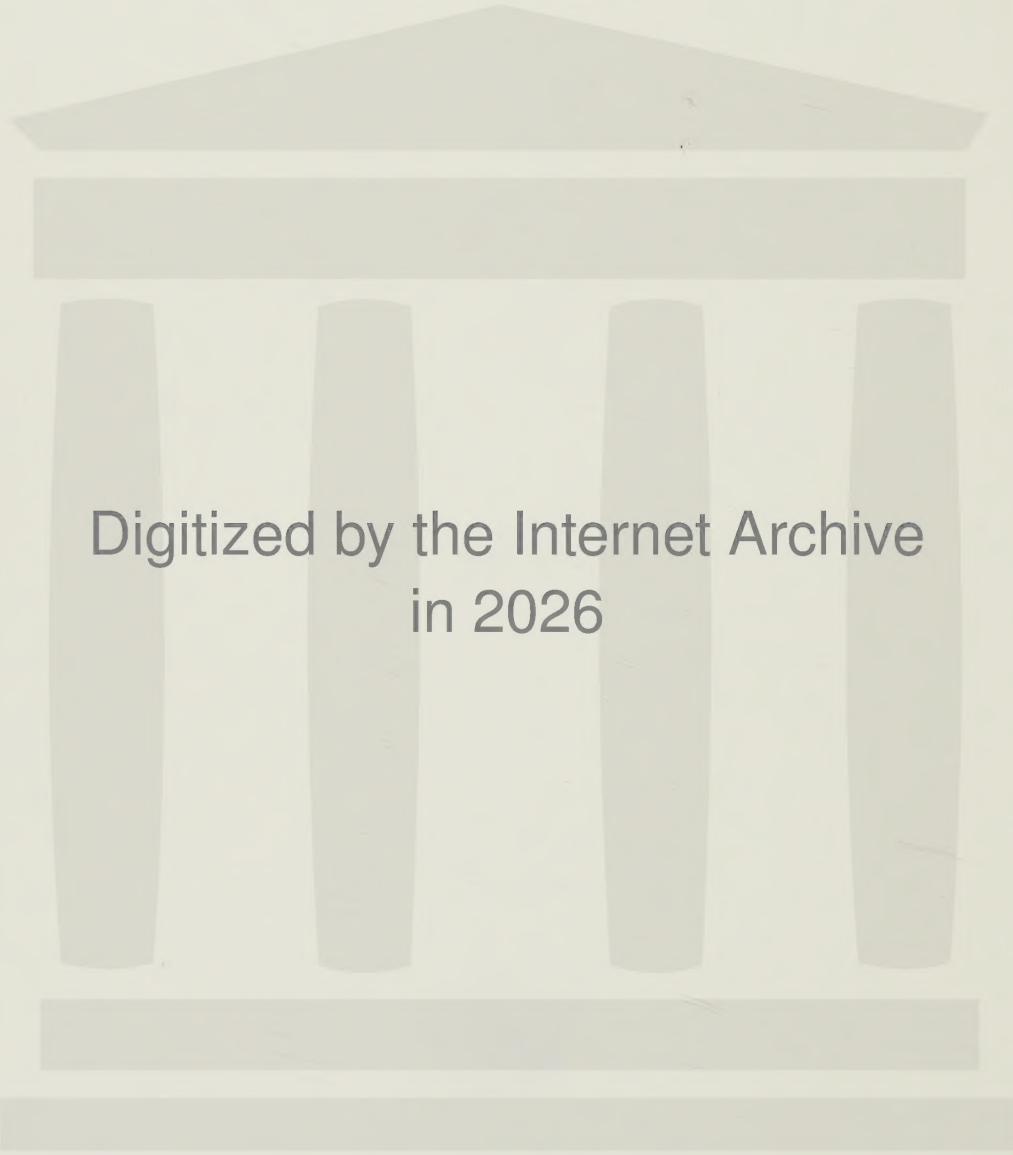
P. SIGWALT Examineurs

E. MARECHAL

H. SEKIGUCHI Membre Invité



A ma mère



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551520_0021

A mon maître
Monsieur le professeur G. CHAMPETIER,
Membre de l'Institut.
Directeur honoraire du Centre National
de la Recherche Scientifique.
Professeur à la Faculté des Sciences de
l'Université de Paris.
Directeur de l'Ecole Supérieure de
Physique et Chimie Industrielles de la
Ville de Paris.
Président du Conseil d'administration de
l'Institut Pasteur.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A Monsieur P. SIGWALT
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
dont les conseils précieux m'ont permis de
mener à bien ce travail, et qui a bien voulu
accepter de faire partie du Jury de cette
thèse

En témoignage de ma profonde gratitude

Je remercie Monsieur E. MARECHAL
Maître de Conférence à la Faculté des Sciences
de Rouen, d'avoir bien voulu accepter de faire
partie du Jury de cette thèse.

A Monsieur Hikaru SEKIGUCHI
Maître de recherche au C.N.R.S. dont l'aide
précieuse m'a constamment soutenu dans ce
travail et qui a bien voulu accepter de faire
partie de la Commission d'Examen de cette
thèse.

En témoignage de mon amitié

Je remercie la Société Péciney St Gobain
pour la bourse qu'elle m'a accordée et qui
m'a permis de poursuivre ces travaux.

Je remercie la Compagnie Française de
Raffinage pour les facilités qu'elle m'a
accordées.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris sous la direction de Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER.

Que tous mes amis du Laboratoire trouvent ici mes remerciements pour leur aide et l'ambiance chaleureuse dont ils m'ont entouré.

Introduction générale

1) Rétrospective

- 1.1) Historique
- 1.2) Oligomérisation à température ambiante
- 1.3) Polymérisation à des températures proches de la température ambiante
- 1.4) Polymérisation à basse température

2) Introduction

3) Essais de polymérisation et comparaison de différents monomères

4) Polymérisation de l'isobutène

- 4.1) Polymérisation gaz sur solide
- 4.2) Polymérisation en masse
- 4.3) Polymérisation en solution
 - 4.31) Partie expérimentale
 - 4.32) Préparation et étude des catalyseurs
 - 4.33) Polymérisations et résultats
 - 4.34) Etude des polymères par spectroscopie infrarouge

5) Discussion

- 5.1) La polymérisation est de type cationique
- 5.2) La polymérisation n'est pas due à des impuretés
- 5.3) La polymérisation n'est pas cationique classique
- 5.4) Examen des mécanismes proposés par d'autres auteurs
- 5.5) Les mécanismes proposés et leur confrontation avec l'expérience
 - 5.51) Les mécanismes proposés
 - 5.52) Confrontation avec l'expérience
- 5.6) Solvants nitrés

6) Conclusion

Références.

La polymérisation de l'isobutène n'a été réalisée, jusqu'ici qu'avec des amorceurs cationiques. Plesch (62) déclare même que le fait qu'un catalyseur permette de polymériser l'isobutène est une forte présomption en faveur d'un mécanisme cationique. "One of the very few monomers which has been shown not to be polymerized by radical or by homogeneous anionic catalysts is isobutene. Hence any homogeneous catalyst that will polymerize isobutene most probably acts cationically".

Introduction

De nombreuses études sur la polymérisation de l'isobutène ont été faites à des fins industrielles. Elles ont donné lieu à un nombre considérable de brevets.

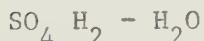
1) Rétrospective

1.1) Historique

La première publication relative à la cinétique de la polymérisation de l'isobutène est due à Thomas (1). L'école de Polanyi fut la première à en faire l'étude physicochimique. La découverte du phénomène de cocatalyse lui est due (2-11).

1.2) Oligomérisation à température ambiante

A température ambiante l'isobutène ne donne que des oligomères. Evans, Maedows et Polanyi (12) montrèrent que le trifluorure de bore ne réagit que très lentement avec l'isobutène si les réactifs sont très soigneusement purifiés. L'addition d'eau (9,11,12), d'acide acétique (8,11), d'alcool tertibutylique augmente considérablement la vitesse de réaction, ce qui justifie une action cocatalytique dans ces cas. Vinnik (13) s'est attaché plus précisément à l'étude d'action catalytique à 70°C des complexes entre le trifluorure de bore et l'éther éthylique. Wichterle (14) a opéré en solution dans l'hexane entre +20°C et -40°C en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou de



1.3) Polymérisons à température ordinaire

1.31) Catalyseur de Wichterle (15-18)

Le catalyseur est préparé de la façon suivante : une solution à 10 % dans l'hexane, de tri (sec-ou t-) butoxyde d'aluminium est saturée à la température ambiante avec du trifluorure de bore. L'excès de trifluorure de bore est éliminé du précipité ($\frac{\text{BF}_3}{\text{Al}} = 2$)

par évaporation sous vide. Ce précipité a très peu d'activité catalytique. L'addition de tétrachlorure de titane à une suspension de ce précipité dans l'hexane donne un catalyseur extrêmement actif.

Les degrés de polymérisation des polymères obtenus, croissent en fonction du rapport $\frac{\text{Al}}{\text{Ti}}$ jusqu'à ce que ce dernier atteigne

la valeur quatre. Par la suite les degrés de polymérisation demeurent constants. La vitesse de réaction et le degré de polymérisation sont indépendants de l'ordre d'addition des réactifs. Pour des

températures de polymérisation comprises entre 0° et -30°C les masses moléculaires des produits obtenus avec ce catalyseur sont beaucoup plus élevées qu'avec les catalyseurs classiques. Un autre point très important; comme on le verra par la suite, en rapport avec notre étude, est que l'addition d'eau laisse inchangé le degré de polymérisation mais elle diminue la vitesse de réaction. L'addition de diisobutylène a ce même effet. Les valeurs absolues relativement fortes de E_{DP} montrent que les terminaisons doivent avoir une énergie d'activation élevée.

1.32) Chlorure de magnésium (19-20)

Turton a réalisé la polymérisation, en phase hétérogène, de l'isobutène en présence de chlorure de magnésium anhydre broyé. Ce sel non broyé est inactif. Il en est de même pour FeCl_3 , MnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 ou CdCl_2 . Mais aucun détail n'est donné dans le cas de ces derniers corps.

On doit noter dès à présent l'analogie qui existe entre ces catalyseurs, celui de Wichterle et ceux qui ont fait l'objet de notre étude.

Dans ces polymérisations, la concentration en eau ne modifie que très peu la valeur de la masse moléculaire des polymères obtenus mais le rendement de la réaction est fortement diminué. Les degrés de polymérisation des polymères, obtenus en présence de chlorure de magnésium sont du même ordre que ceux obtenus avec le catalyseur de Wichterle. L'auteur trouve que l'énergie d'activation des réactions de terminaison est bien supérieure à celle des réactions de propagation, que les réactions de transfert n'ont pas lieu et que l'énergie d'activation de la réaction d'amorçage est très élevée. Il est à remarquer aussi que le chlorure de tertibutyle et l'acide chlorhydrique sont sans action.

1.4) Polymérisations à basse température

1.41) AlCl_3

1.411)

La première publication à ce sujet (21) date de 1940. Elle est par la suite restée longtemps isolée. Par la suite d'autres recherches ont été effectuées en opérant en absence d'eau (22).

1.4111) Polymérisation en masse

Les principales études dans ce domaine sont dues à Kennedy (23-24). Malheureusement certaines conclusions, de l'avis de Plesch (62), dans ces deux publications successives semblent contradictoires.

1.4112) Polymérisations dans le n-pentane

Ces essais ont été poursuivis afin d'obtenir la solubilité du polymère dans le milieu réactionnel, même à basse température (25,26)

1.4113) Polymérisations dans les solvants polaires (halogénures d'alcoyles)

A propos de ses essais dans le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène ou le chlorure de vinyle, Kennedy (25) signale un phénomène intéressant. Le degré de polymérisation croît avec la concentration en monomère jusqu'à un maximum pour ensuite décroître jusqu'à une valeur qui correspond à celle trouvée dans le cas d'une polymérisation en masse. Ce pic est extrêmement étroit et prononcé. Il ne semble pas par contre qu'il y ait un tel maximum lorsqu'on opère dans le chlorure d'éthyle. Une autre observation intéressante (27) correspond à l'existence dans les solvants polaires d'une température à laquelle le D.P. est indépendant de la concentration en monomère. Kennedy émet l'hypothèse qu'à cette température, le transfert au solvant est égal au transfert au monomère, ce qui semble justifié par le fait que dans les solvants non polaires, on n'observe pas de tel fait.

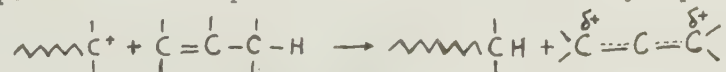
1.4114) Mécanisme

Dans une autre série d'articles (28,29) Kennedy s'est attaché à l'étude de l'incorporation du solvant au polymère lors des réactions de transfert, en utilisant du chlorure d'éthyle marqué au carbone 14. Il semble que l'étape déterminante de la vitesse de polymérisation correspond à l'amorçage, et que le degré de polymérisation est déterminé par deux réactions compétitives : transfert au monomère et transfert au solvant, cette dernière devient prédominante quand la température est élevée. Il apparaît aussi que des échanges de chlore se produisent entre le chlorure d'éthyle et le chlorure d'aluminium, ce qui explique les différences observées entre les essais de marquage effectués avec ^{14}C ou avec ^{36}Cl



L'auteur propose un mécanisme ionique concerté.

Enfin Kennedy et ses collaborateurs se sont attachés récemment à l'étude des réactions d'empoisonnement et de transfert dues aux oléfines cycliques (30) aux oléfines linéaires et ramifiées (31-33) aux diènes (34) (l'effet principal est un effet d'empoisonnement du à la formation d'un complexe inactif) aux halogénures d'alcoyles (35), à l'acide chlorhydrique et à l' α chloro éthyl benzène (36). Ils ont défini des coefficients d'empoisonnement et de transfert, et comparé ceux-ci entre eux pour divers produits. Les résultats ont été interprétés en invoquant la "terminaison allylique".



Cette étude avait été poursuivie afin d'expliquer la raison pour laquelle le rendement de la polymérisation n'atteint pas 100 %.

1.4115) Etude à très basse température

On peut encore mentionner une série d'articles (37,38) sur des polymérisations faites à très basse température. Ceci a conduit Kennedy, par la suite, à la découverte de polymérisations "avec isomérisation".

1.412)

Des chercheurs tchèques se sont surtout intéressés à la relation entre le degré de polymérisation obtenu et la conductivité de la solution.

Zlamal a ajouté à des solutions de chlorure d'aluminium un cocatalyseur basique (au sens de Lewis). La conductivité varie au fur et à mesure de la formation de certains complexes. Le degré de polymérisation passe par un maximum quand la conductivité est minimale. Une grande variété de cocatalyseurs basiques a été essayée (39-47).

1.413) Travaux de Plesch (48)

Plesch et ses collaborateurs se sont attachés à l'étude de la cocatalyse par l'eau, dans la polymérisation de l'isobutène en présence de chlorure d'aluminium dans le chlorure de méthylène.

Il ressort de cette étude que l'eau n'est pas nécessaire, qu'elle ne modifie pas la vitesse de la polymérisation, mais fait décroître le rendement et la masse moléculaire du polymère. Si la température décroît, la vitesse de polymérisation décroît, mais la masse moléculaire croît.

Pesch suppose une cocatalyse par le solvant et propose le mécanisme suivant : $iC_4H_8 + AlCl_3 + CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CH_2CMe^+_2 \cdot AlCl_4^-$ (amorçage) et $R-CH_2-CMe^+_2 + iC_4H_8 + CH_2Cl_2 \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CMe_2Cl + CH_2Cl \cdot CH_2CMe^+_2$

1.42) SnCl₄

La principale étude quantitative est due à Norrish et Russel (49-51), par la suite ces travaux ont été repris par Plesch (52). Il semble que le tétrachlorure d'étain ne puisse être actif en l'absence de cocatalyseur, l'eau en particulier.

Imanishi, Higashimura et Okamura (53) ont étudié le système $SnCl_4-CCl_3CO_2H$ avec $\frac{SnCl_4}{CCl_3CO_2H} = 3$ à 4 dans le n-heptane, le chloroforme et le chlorure de méthylène.

1.43) TiCl₄

Cet amorceur a été étudié dans divers solvants (2,10,52,54-62)

1.431) dans l'heptane

Plesch a démontré que la polymérisation dans ce solvant ne pouvait pas avoir lieu en absence d'eau. La recherche d'autres cocatalyseurs permit de découvrir que l'acide trichloracétique, l'acide sulfurique ou l'oleum à 20 % sont efficaces.

Imanishi, Higashimura et Okamura (63) ont plus spécialement étudié la cocatalyse par l'acide trichloracétique.

1.432) Dans les solvants polaires

Des études assez succinctes ont été faites dans le bromure d'éthyle, le chlorure d'éthyle, le chloroforme, mais l'essentiel des travaux porte sur le chlorure de méthylène.

Plesch déclare qu'un cocatalyseur est nécessaire pour que $TiCl_4$ puisse amorcer la réaction. Il se fonde sur le fait qu'à température pas trop basse, si les quantités d'eau ne sont pas suffisantes, le rendement n'est pas de 100 %, mais que la réaction reprend si un peu d'eau est rajoutée. L'eau serait dans ce cas un catalyseur consommable.

Les travaux de Sigwalt et Chéradame (64-66) viennent contredire les conclusions que la présence d'un catalyseur donneur de protons est nécessaire. Après avoir pris toutes les précautions possibles pour éliminer toute trace d'eau, ils ont effectué la polymérisation à $-72^\circ C$. La polymérisation s'arrête pour un rendement de 10 à 30 %. Si on distille alors les produits en les recueillant dans un récipient parfaitement sec, relié à l'appareil de polymérisation, la conversion est dans ce second appareil de 100 %, qu'elle soit effectuée à $-78^\circ C$ ou $-190^\circ C$. Si, par contre, au lieu d'une distillation, on transvase, aucune nouvelle polymérisation n'a lieu. Si une nouvelle ampoule de catalyseur est brisée dans le premier appareil à polymériser, c'est à dire sans transvasement ni distillation, aucune polymérisation n'a lieu. Ils concluent que la vapeur de $TiCl_4$ peut être active sans addition d'aucun cocatalyseur.

2) Introduction

Les présentes recherches ont porté sur l'étude d'une nouvelle famille de catalyseurs : perchlorates, chlorates ou nitrates métalliques.

Ils agissent sur les monomères qui se polymérisent habituellement cationiquement, comme l'isobutène, l'indène, l'α-méthyle styrolène le paraméthoxystyrolène, l'anethole, le cyclopentadiène ou les éthers vinyliques.

Il est difficile d'appeler à priori de tels catalyseurs, cationiques; car s'ils ont des similitudes avec les catalyseurs Friedel Crafts classiques, ils en diffèrent beaucoup sur plusieurs points. Ils ressemblent beaucoup plus au catalyseur de Wichterle (15-18) ou à $Mg Cl_2$ (19,20).

Fort peu de publications ont trait à l'activité catalytique de sels métalliques. Dans tous les cas, sauf un, il s'agit de polymérisations à la température ambiante ou à température supérieure.

La première publication portant sur ce sujet est due à M.S. Liley et G.L. Forster (68). Ils signalent que le styrolène se polymérise sur du perchlorate de magnésium vers $60^\circ C$ Walling, Briggs, Cumming et Mayo (69) ont essayé de réaliser des copolymérisations de styrolène et de méthacrylate de méthyle à $30^\circ C$ sur du perchlorate de magnésium. Ils ont trouvé que pour une concentration égale des deux monomères dans la solution, la composition du polymère est identique. Ils en ont déduit que le mécanisme est radicalaire.

Ce sujet n'ayant fait l'objet que d'une seule expérience, il n'est pas possible d'en tirer une conclusion, d'autant plus que ce problème de copolymérisation n'a jamais été réétudié. Si on accepte ce résultat on peut conclure comme Mayo que le mécanisme n'est pas du type cationique classique. Mais il est difficile d'envisager une polymérisation radicalaire, alors que tant de résultats postérieurs à cette publication vont contre cette interprétation.

Richard et Eley (70) signalent que le perchlorate d'argent permet la polymérisation de l'éther octylvinyle et du styrène. Dans une autre publication plus détaillée (71), qui traite de la cinétique de polymérisation de l'éther octylvinyle par le perchlorate d'argent, l'interprétation des conclusions est souvent difficile.

Tazuke, Nakagawa et Okamura (72) ont essayé de comparer l'action de sels de cuivre (chlorure, bromure, acétate) sur la vinyl pyridine et la N-vinylcarbazole à 30°C dans des solvants divers. Ils ont trouvé de très grandes différences entre les actions de ces deux monomères. Ils en concluent que l'amorçage se fait par l'intermédiaire d'un cation radical.

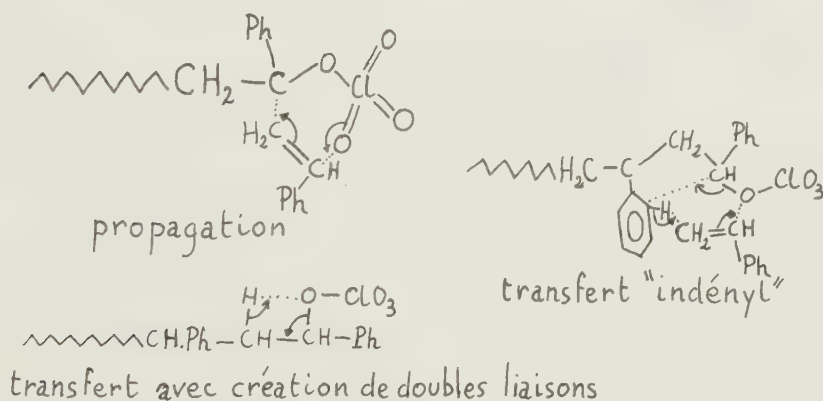
Hodgdon (73) a systématiquement étudié la polymérisabilité à 80°C de différents monomères, et en particulier celle de l'acrylamide par le perchlorate de lithium. En reproduisant certaines de ses expériences nous n'avons pas retrouvé tous les résultats, mais par contre, sa conclusion semble assez proche de la nôtre, en ce que l'effet catalytique est lié à la capacité de coordination du lithium.

Losev et Zakharova (74) ont comparé l'influence des perchlorates de potassium, ammonium, baryum, magnésium à des températures comprises entre 20°C et 90°C sur la polymérisation du styrène. Ils concluent que l'amorçage doit se faire grâce à des traces d'eau ou d'acide perchlorique.

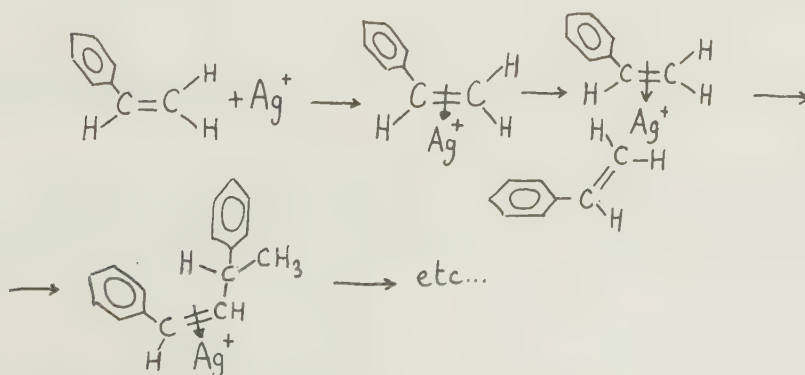
Solomon dans toute une série de publications (75,76) s'est intéressé à la polymérisation de la N-vinylcarbazole dans des solvants basiques, amorcée par des sels métalliques, à des températures légèrement au dessus de la température ambiante. La première publication citée porte sur la polymérisation de la N-vinyl carbazole en présence, d'acétate d'éthyle, le solvant, et de perchlorate de magnésium. Dans la seconde, on peut trouver une comparaison entre les actions de AgClO_4 , $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AgNO_3 . Une des conclusions intéressantes est que les masses moléculaires des polymères obtenus ne dépendent pas de la nature de l'anion ni du métal, mais des conditions opératoires (cf. § 5.6). Au point de vue mécanisme, ils reviennent sur les conclusions du premier article en suggérant plusieurs possibilités.

Dans un autre ordre d'idées, Pepper (77) puis Plesch (67,78,79) se sont attachés à l'étude de la polymérisation du styrène dans le chlorure de méthylène en présence d'acide perchlorique anhydre à des températures légèrement inférieures à la température ambiante. Les résultats sont assez comparables aux nôtres : en

effet l'acetonitrile inhibe la polymérisation, de même les solvants nitrés (CH_3NO_2 et EtNO_2) (la polymérisation est très lente). Dans le chlorure d'éthyle les résultats ne correspondent pas à ce qu'on pouvait prévoir. La vitesse de polymérisation croît en fonction de la constante diélectrique jusqu'au dichloréthane ($\epsilon = 9,72$). Dans le chlorure d'éthyle ($\epsilon = 12$), elle décroît jusqu'à une valeur identique à celle qu'on obtient dans un mélange de solvants de constante diélectrique 5. Des traces d'eau, par ailleurs, modifient peu le résultat. Plesch (67) propose pour expliquer les résultats un mécanisme pseudo-cationique



Enfin Smets (80), dans une étude sur la polymérisation du styrolène et du méthacrylate de méthyle dans des solvants aromatiques en présence de perchlorate d'argent (polymérisation homogène) à 70°C , propose un mécanisme dans lequel le monomère et l'extrémité active du polymère sont coordonnés à l'argent par l'intermédiaire des électrons π des doubles liaisons. Il suppose une migration de proton à chaque addition d'une molécule de monomère. Il pense que cette migration de proton est prouvée par le fait que du styrolène dont le groupe méthylène a été deutéré, est deux fois moins actif que du styrolène ordinaire. Nous reprendrons dans notre étude ce mécanisme (légèrement modifié), bien que Smets ait proposé ce processus pour une réaction faite à 70°C , (température à laquelle la migration de proton est beaucoup plus probable qu'à -60°C), pour le comparer aux mécanismes que nous proposons. Voici ce que suppose Smets :



Le mécanisme sera réexaminé par la suite.

3) Essais de polymérisation et comparaison de différents monomères

3.1) Essais

Ces essais, purement qualitatifs seront utiles dans la discussion ultérieure. Ils correspondent à un grand nombre d'expériences nécessaires pour obtenir des résultats moyens significatifs. Les polymérisations ont été effectuées dans des tubes bouchés, à la température ambiante avec agitation extérieure sauf indication contraire. Dans toutes ces réactions, l'amorceur étant le monohydrate de perchlorate de magnésium (mélange de produit anhydre et de dihydrate).

3.101) Indène

3.1011) Solvants (catalyseur : perchlorate de magnésium monohydraté)

L'indène se polymérise en masse, même s'il n'a pas été purifié. Les produits obtenus sont blancs, pulverulents et s'électrisant très facilement s'ils sont bien secs.

La polymérisation est plus rapide en solution qu'en masse.

Une purification plus poussée de l'indène entraîne une période d'induction moins longue.

Dans l'heptane la polymérisation est plus lente que dans les solvants cités ci-après. Dans le chlorure de méthylène la polymérisation est moins rapide que dans le nitrométhane. Dans les deux premiers solvants la réaction est totalement hétérogène, le perchlorate de magnésium n'y étant pas soluble, alors que dans le nitrométhane il est soluble et dans les autres solvants nitrés partiellement. Le polymère n'est pas soluble dans le nitrométhane, mais la polymérisation est assez rapide. Dans le 1 nitropropane la polymérisation est plus rapide que dans le nitrométhane et dans le 2 - nitropropane, plus rapide encore que dans son isomère. Dans le nitrobenzène la polymérisation s'est trouvée être beaucoup plus lente que ne le laissait prévoir sa constante diélectrique. Dans l'acétate de butyle qui dissout le catalyseur et dans le diisobutylène, il n'y a pas de polymérisation. Dans le tétrachloro 11'22' éthane la réaction de polymérisation est très lente et dans le tétrachlorethylène seulement un peu plus rapide. L'ordre suivant correspond à des vitesses de réaction croissante.

acétate de butyle = diisobutylène, < tétrachloro 11'22' éthane < pas de polymère
tétrachlorethylène < Heptane < nitrobenzène < CH₂Cl₂ < CH₃ NO₂ < nPr NO₂ < iPr NO₂.

Pour une série d'essais comparatifs faits à -12°C sont obtenus les résultats suivants. Les indices approximatifs indiqués sont proportionnels aux rendements.

Heptane	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₅ Cl	CH ₃ NO ₂	nPrNO ₂	iPr NO
0	≠ 0	0,5	1	0,6	ε

3.1012) Catalyseurs

En présence de perchlorate de baryum dans le nitrométhane où le catalyseur est peu soluble, la polymérisation est très lente.

3.102) Coumarone

Le monomère était de la coumarone de synthèse, c'est-à-dire dépourvue d'indène. Nous n'avons pas observé de polymérisation que ce soit en masse ou en solution quelque soit le solvant.

3.103) Cyclopentadiène

Il se polymérise dans toutes les conditions expérimentales à température ambiante. La réaction devient même explosive dans le nitrométhane pour une concentration suffisamment élevée en monomère et amorceur. Le polymère est soluble pour peu que la température du mélange réactionnel puisse être maîtrisée. Le monomère avait été redistillé immédiatement avant chaque essai.

3.104) Styrolène

3.1041) Solvants

Aucune polymérisation n'a pu être observée dans l'heptane ou le chlorure de méthylène. Dans le nitrométhane la polymérisation est relativement rapide. Dans le 1-nitropropane elle est très rapide et dans le 2-nitropropane quasi instantanée.

3.1042) Catalyseurs

Le perchlorate de lithium s'est révélé très peu actif dans les solvants nitrés et inactif dans le chlorure de méthylène.

Les perchlorates de cuivre ou de cobalt dihydratés provoquent une polymérisation très rapide du styrolène dans le 1-nitropropane.

3.105) Δ méthyl styrolène

La polymérisation est assez rapide dans le nitrométhane, mais dans les autres solvants aucun polymère n'a été obtenu, quelles que soient la température et la concentration du monomère. L'examen par résonance magnétique nucléaire du polymère montre une prédominance syndiotactique.

3.106) Ethers vinyliques (butyl et isobutyl)

3.1061) Solvants

Ces deux monomères se polymérisent très vite à -12°C dans tous les solvants étudiés (Heptane, CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3NO_2 , nPrNO_2 , iPrNO_2)

Les polymères préparés à cette température sont très visqueux et collants, sauf pour celui qui résulte de la polymérisation de l'éther butyl vinylique dans le chlorure d'éthyle.

En abaissant la température jusqu'à -60°C , nous n'avons pu obtenir de polymère solide.

3.1062) Catalyseurs

Avec le perchlorate de baryum la polymérisation devient extrêmement lente, même dans les solvants dans lesquels la polymérisation est d'ordinaire plus rapide, comme cela a lieu dans les solvants nitrés.

Dans le cas du perchlorate de lithium dans le chlorure de méthylène la polymérisation est très lente, mais toutefois plus rapide qu'en présence du perchlorate de baryum.

3.107) Butadiène

Sa présence serait plutôt inhibante. Au bout de quelques semaines on observe la formation d'oligomères colorés.

3.108) Pentadiène 1-4

Dans l'heptane on constate un échauffement important, mais il ne se forme pas de polymère. Dans le chlorure de méthylène, le dégagement de chaleur est moins intense. Une très légère polymérisation peut être observée.

3.109) Méthyl 2 butène 1

Dans l'heptane contrairement au chlorure de méthylène et aux solvants nitrés, la polymérisation très lente donne un peu de polymère.

3.110) Méthyl 3 butène 1

La polymérisation est de façon générale encore plus lente et plus faible que dans le cas précédent.

3.111) Divers

Les monomères suivants vinyl 4 cyclohexène 1, méthyl 2 pentène 1, chloro 3 méthyl 2 propène 1 et chloro 1 méthyl 2 propène 1 sont inactifs.

3.112) Anéthole

Les essais ont été faits à -12°C . Dans les solvants essayés, CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, MeNO_2 , $n\text{PrNO}_2$, $i\text{PrNO}_2$, sauf l'heptane (pour des raisons physiques : demixion du monomère) nous avons constaté la polymérisation du monomère en présence de perchlorate de magnésium.

3.113) Tétrahydrofuranne

On obtient en masse, de faibles degrés de polymérisation. Les produits sont huileux.

3.114) Oxyde de propylène

Ce monomère donne des huiles très visqueuses à la suite d'une polymérisation en masse. Le catalyseur est assez peu actif.

3.115) Sulfure de propylène

Les polymères obtenus en masse sont pâteux.

3.116) N-vinyl pyrrolidone

La polymérisation s'est déroulée dans le chlorure de méthylène. Un gros excès de catalyseur est nécessaire. Le polymère précipite après quelques minutes.

Nous avons constaté que la N-méthyl pyrrolidone complexée par du perchlorate de magnésium est soluble dans le chlorure de méthylène. La poly N-vinyl pyrrolidone est soluble dans le chlorure de méthylène. Nous supposons donc d'après nos résultats et par analogie avec ceux de certaines autres publications qu'une partie du catalyseur complexe la N-vinyl pyrrolidone et que le restant polymérise le monomère complexé. Le polymère complexé précipite alors dans le

chlorure de méthylène. Pour vérifier cette hypothèse nous avons complexé de la poly N-vinyl pyrrolidone en solution dans le chlorure de méthylène et avons bien constaté la précipitation du complexe formé entre le polymère et le perchlorate de magnésium.

3.2) Comparaison de différents monomères

Ces polymérisations ont été faites dans erlenmayer, bouché, thermostaté à -12°C et pourvu d'une agitation magnétique. La quantité de monohydrate de perchlorate de magnésium a toujours été de 500 mg.

3.21) Paraméthoxystyrolène

3.211) Heptane

Paraméthoxystyrolène 1 g. Heptane 10 ml. Rendement 6,6 %. Durée de polymérisation deux heures. La solution reste incolore.

3.212) CH_2Cl_2

Paraméthoxystyrolène 1 g. CH_2Cl_2 10 ml. Durée de polymérisation deux heures. Rendement 100 %. La solution reste incolore.

3.213) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Paraméthoxystyrolène 1 g. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 10 ml. Durée de polymérisation deux heures. Rendement 100 %. La solution reste incolore.

3.214) CH_3NO_2

Paraméthoxystyrolène 1 g. Me NO_2 10 ml. La polymérisation est instantanée. Rendement 100 %. Le catalyseur est soluble, mais le polymère précipite dans ce solvant. Une couleur violette se développe dans le polymère. Le solvant est violet clair.

3.215) nPr NO_2

Paraméthoxystyrolène 1 g. nPr NO_2 10 ml. Durée de polymérisation 30 minutes. Rendement 100 %. Le polymère se prend en masse et se colore partiellement en violet. La solution est légèrement violette. Cette coloration disparaît par addition de benzène ou de méthanol.

3.216) iPr NO_2

Paraméthoxystyrolène 1 g. iPr NO_2 10 ml. Durée de polymérisation une demie heure. Rendement 72 %. Dans ce solvant nous n'avons pas observé de coloration.

3.22) Anéthole

Les résultats sont assez difficilement reproductibles dans les conditions de l'expérience. Dans le chlorure de méthylène le rendement atteint 20 % en deux heures. Le tableau ci-après donne les indices moyens, correspondant à un certain nombre d'expériences. Ils sont proportionnels au rendement pour des polymérisations faites dans des conditions identiques.

CH_2Cl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	CH_3NO_2	nPrNO_2	iPrNO_2
0,5	0,075	1,5	0,07	0,07

3.23) Sulfure de propylène

3.231) En masse

Nous observons la polymérisation du monomère, mais le polymère pâteux est difficilement récupérable.

3.232) CH₂Cl₂ et Et Cl

Pas de polymérisation.

3.233) CH₃NO₂ et nPr NO₂

La polymérisation a lieu.

3.24) Chloro 2 styrolène

3.241) Heptane

Pas de polymérisation.

3.242) iPr NO₂

1 ml de chloro 2 styrolène, 10 ml de iPr NO₂ Pas de polymère. La solution devient couleur brique claire puis verte en présence de méthanol.

3.243) CH₃NO₂

1 ml de chloro 2 styrolène, 10 ml de CH₃NO₂. A -12° C, aucun polymère. En l'abandonnant 12 heures à la température ambiante, la solution devient rose très claire et l'on observe la formation d'une petite quantité de polymère.

monomère	heptane	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₅ Cl	CH ₃ NO ₂	nPr NO ₂	iPr NO ₂	Ph NO ₂	en masse
Indène	+	+		++	++	+++	++	+
Coumarone	—	—		—				
Cyclopentadiène	+++	+++		+++				++++ explosif
Styrolène	—	—		++	+++			1
α-méthylstyrolène	—	—		++				—
Ethers vinyliques	++	++	++	+++				++++
Anéthole	+	++	+	+++				
Sulfure de propylène		—	—	+				++
paramethoxy styrolène	+	+++	+++	++++				
2chloro-styrolène	—			— + après 12 h T = 25°C				

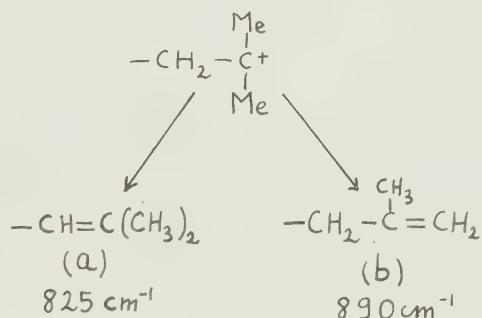
— pas de polymérisation
 1 polymérisation très faible
 + normale
 ++ rapide
 +++ très rapide.

Les comparaisons entre les vitesses ne peuvent être faites entre deux monomères.

4) Polymérisation de l'isobutène

4.1) Polymérisation gaz sur solide

A l'origine de ces recherches nous avons remarqué qu'en faisant passer de l'isobutène gazeux sur du perchlorate de magnésium partiellement hydraté (mélange de produit anhydre et de dihydrate) il se produit un échauffement considérable. La température de la colonne monte en effet jusqu'à plus de 100°C. La colonne se met en dépression si la vitesse d'arrivée du gaz n'est pas suffisante (inférieure à 0,6 l/sec.) Au bout d'un certain temps, un liquide très visqueux, le polymère se rassemble dans le fond de la colonne. Le spectre infrarouge de ce produit séché sous vide ne montre pas de bande due au perchlorate de magnésium. Il correspond à celui d'un polyisobutène de degré de polymérisation supérieur à 10. On constate aussi la présence de deux bandes, l'une à 890 cm⁻¹, l'autre à 825 cm⁻¹, dues à l'existence de deux possibilités de terminaison. Plesch (62)



En comparant aux intensités de bandes données dans la littérature (81), on peut envisager que la concentration de (a) est égale à celle de (b). La polymérisation se déroule de la même façon avec des perchlorates d'origines différentes.

4.2) Polymérisation en masse

4.21) Résultats

Pour obtenir des résultats plus reproductibles nous avons procédé à des purifications poussées des monomères. La méthode de purification est identique à celle qui sera décrite à propos de la polymérisation en solution. Les appareils sont entièrement soudés et munis de joints fragiles qu'il est possible de briser grâce à des billes en acier inoxydable.

La méthode de préparation du perchlorate anhydre sera aussi décrite au chapitre 4.323.

Dans ces conditions nous avons essayé d'étudier l'influence de l'eau additionnée en petites quantités au perchlorate de magnésium anhydre. Les résultats sont difficilement reproductibles. Les deux premières raisons tiennent à ce qu'il est très difficile de maintenir la

température homogène et constante, et que le polymère colle sur le catalyseur, ce qui introduit un gradient de concentration en monomère considérable, malgré une agitation très vigoureuse. Une autre raison est que la pénétration de l'eau dans un catalyseur anhydre est très inégale. La surface du catalyseur absorbe plus d'eau que l'intérieur des grains. C'est pourquoi nous avons observé une décroissance très brutale du rendement lors de l'introduction de très faibles quantités d'eau, décroissance qui s'atténue par la suite. C'est ce qui a été observé bien que nous ayons laissé près d'une semaine le perchlorate en présence de vapeur d'eau avant de l'utiliser comme catalyseur. Malgré la faible reproductibilité des essais due aux difficultés précédemment énoncées, nous avons pu constater que le rendement en polymère, obtenu au bout de deux heures de polymérisation décroît rapidement quand la quantité d'eau introduite croît. Le rendement est très faible lorsque la polymérisation se fait en présence de dihydrate. La masse moléculaire, par contre, se maintient toujours aux mêmes valeurs.

Vu la difficulté de pénétration du catalyseur par l'eau nous n'avons pas envisagé de reprendre cette étude en solution organique.

4.22) Mode opératoire

Diverses quantités d'eau ont été ajoutées en introduisant dans une partie de l'appareil un sel hydraté, bien défini et en quantité connue, puis en chauffant ce sel jusqu'à déshydratation. Le sel employé a été l'hexahydrate du chlorure de cobalt dont le changement de couleur permet de suivre la déshydratation.

4.3) Polymérisation en solution

4.31) Partie expérimentale

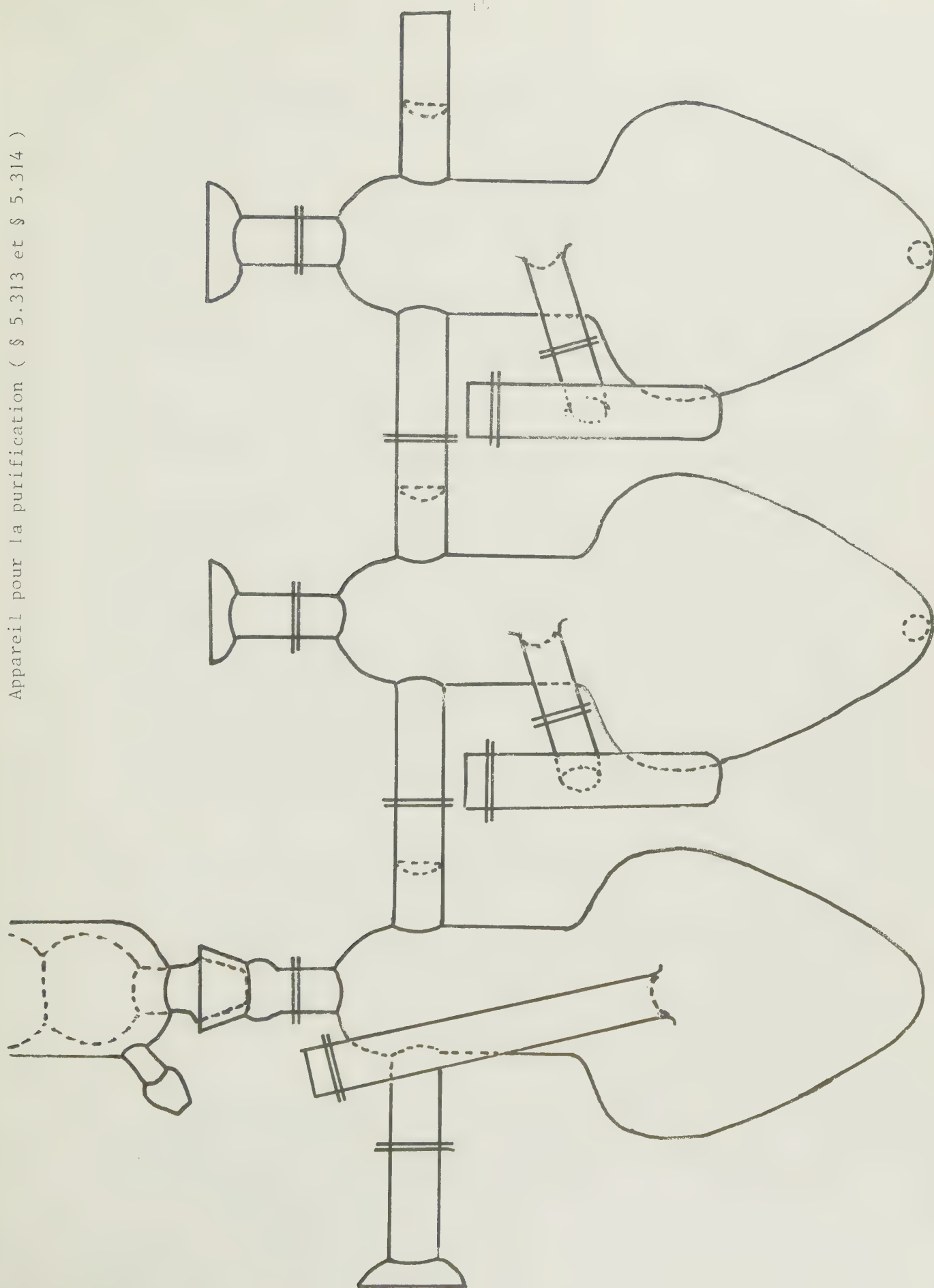
4.311) Technique générale

Pour obtenir des résultats de polymérisation liquide sur solide reproductibles, nous avons été amenés à employer des méthodes de dessiccation particulières. Toutes les opérations ont été réalisées dans des appareils entièrement soudés et reliés entre eux par des joints fragiles brisables par une bille d'acier inoxydable propulsée magnétiquement.

Tous les dégazages successifs ont été poursuivis jusqu'à l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Les dégazages des parties en verre sont effectués en chauffant ces parties au chalumeau. Le dégazage est parachevé, alors que le verre est encore chaud, par l'application d'un champ électromagnétique à très haute fréquence sur la paroi de verre. La pompe à diffusion de mercure utilisée avait un débit de 3 l/sec. sous 10^{-3} mm de mercure. Avec ce débit réduit nous étions certains de la qualité du vide.

4.312) Acétate de butyle

Le produit commercial (Fluka pour spectroscopie) a été séché sur hydrure de calcium. Le récipient et l'hydrure ont été changés cinq fois.



4.313) Heptane, chlorure de méthylène, toluène, isobutène

Pour tous ces corps-ci la méthode est la même. L'heptane (qualité Prolabo pour spectroscopie) a été lavé plusieurs fois à l'acide sulfurique.

Le toluène (qualité Prolabo pour analyse) a été déthiophéné, mais cela ne semble pas indispensable car le thiophène réagit sur le sodium lorsque le toluène est suffisamment sec.

Le chlorure de méthylène est le produit Prolabo pour spectrophotométrie.

L'isobutène est d'origine Socabu. Il contient : isobutane 0,04 % n-butane 0,004 %, butènes-1 0,05 %, isobutène 99,88 %, transbutène 2 0,008 %, cisbutène-2 0,006 %, butadiène 0,004 %. Ce produit est utilisé tel quel.

Les quatre produits (voir figure) ont été laissés d'abord sur hydrure de calcium, puis sur miroirs de sodium jusqu'à ce que celui-ci reste inattaqué. Cette dernière opération a été pratiquée environ six fois par produit.

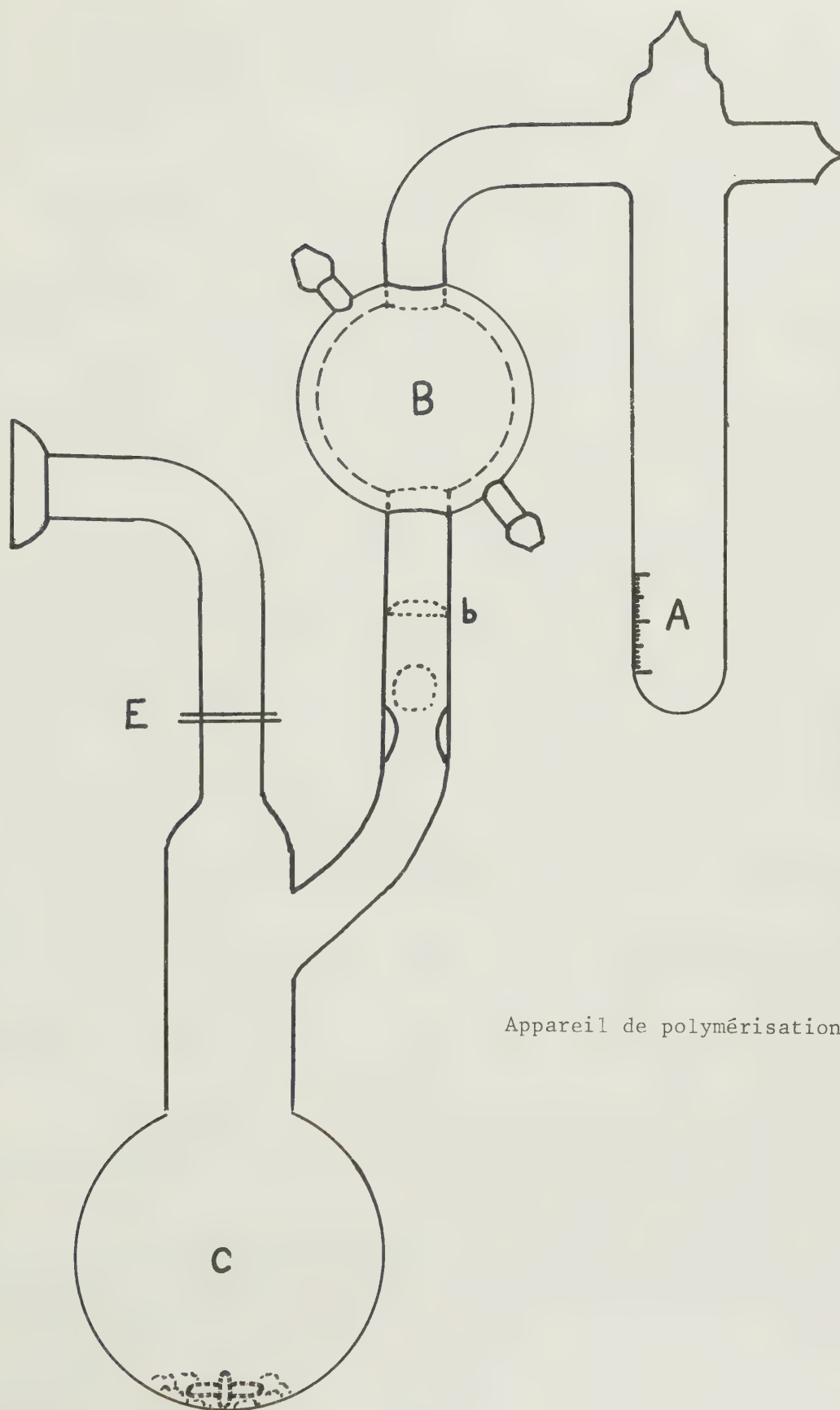
A chaque fois pour une même série d'expériences nous avons utilisé des solvants et du monomère qui provenaient d'un même lot. A cette fin, nous avons purifié des quantités de solvant et de monomère allant de 500 ml à 1 litre, puis nous les avons répartis en tubes gradués pour l'utilisation ultérieure. Pour l'heptane et le toluène la température de dessiccation était de 60°C. Le chlorure de méthylène a été laissé à température ambiante. Les films de sodium ont été changés dans ce cas toutes les deux semaines. L'isobutène devait être laissé dans un congélateur à -30°C. La purification est extrêmement longue. Lorsque l'isobutène est suffisamment sec, du polymère apparaît sur le sodium. Ce polymère, bien que nous n'ayons pu en identifier la nature, pourrait être dû à la polymérisation des impuretés diolefiniques sur le miroir de sodium. Le séchage doit se poursuivre jusqu'à ce que le polymère ne se forme plus, ce qui conduit à utiliser en moyenne six miroirs de sodium.

4.314) Chlorure d'éthyle, nitrométhane, chloroforme

Ces produits ont été traités différemment. Le premier séchage a lieu sur hydrure de calcium, ce qui enlève déjà un peu d'alcool qui peut rester dans le chloroforme après son lavage à l'eau ou dans le chlorure d'éthyle après sa distillation dans une colonne à bande tournante. Cet hydrure est renouvelé plusieurs fois. Puis on remplace le sodium par un film de P₂O₅ déposé par sublimation. Ce film est renouvelé plusieurs fois. Le nitrométhane est laissé sur P₂O₅ dans une étuve à 60°C, le chloroforme dans une à 40°C, et le chlorure d'éthyle dans un réfrigérateur à +5°C.

4.315) Perchlorates

Nous avons essayé des produits anhydres de différentes origines (B.D.H., Fluka, Merk) pour déceler si une impureté n'était pas cause de la polymérisation. Cela n'étant pas le cas, nous avons utilisé, pour le perchlorate de magnésium et les autres sels, des produits commerciaux que nous avons recristallisés plusieurs fois :



Appareil de polymérisation

Perchlorate de magnésium B.D.H., Perchlorate de baryum Prolabo. Les autres sont d'origine Fluka ou nous les avons préparés par échange d'ion soit avec le perchlorate d'argent et le chlorure du métal (cas du lanthane et du Neodyme), soit avec le perchlorate de baryum et le sulfate du métal.

4.316) Méthode de polymérisation

Une solution de monomère est préparée dans le solvant considéré et introduite dans le tube gradué A (voir figure). Quand le catalyseur a été séché sous vide dans le ballon C et que la partie E a été scellée; que le ballon C a été porté à la température choisie pour la polymérisation (en recourant aux points de fusion de différents solvants) on porte la partie B par circulation d'alcool froid à une dizaine de degrés en dessous de la température choisie pour la réaction. Le mélange solvant et monomère, distille de A dans B. Avant de briser le joint fragile b pour laisser écouler le solvant et le monomère par gravité, il suffit de laisser B se réchauffer quelque peu. L'arrêt de la polymérisation est déterminé en versant la solution dans du méthanol.

4.317) Mesure des masses moléculaires

Quelques masses moléculaires ont été déterminées à l'aide d'un osmomètre automatique à membrane de Staverman (Mekrolab), mais la plupart ont été déterminées par viscosimétrie dans le toluène à 25°C. La relation utilisée, issue de la littérature, est la suivante : $(\eta) = K M^{\alpha}$ avec $\alpha = 0,66$ et $K = 22 \times 10^{-5}$. Nous avons utilisé une méthode de détermination de la viscosité intrinsèque à une seule concentration. Une mesure à une seconde concentration a cependant été faite à titre de vérification. La méthode indiquée ci-dessous est beaucoup plus simple que celle de Berlin (82)

$$(\eta) = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{inh}}, \quad \eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}, \quad \eta_{\text{inh}} = \frac{1}{c} \log \frac{\eta}{\eta_0}$$

Pour des concentrations suffisamment faibles nous savons que les variations de η_{red} et η_{inh} sont linéaires en fonction de la concentration.

Pour simplifier les calculs ultérieurs on peut poser :

$$\eta_{\text{red}} = (\eta) + k'(\eta)^2 c, \quad \eta_{\text{inh}} = (\eta) - k''(\eta)^2 c \text{ avec } k' + k'' = K$$

Pour un échantillon donné k' et k'' et, par suite, K sont des constantes.

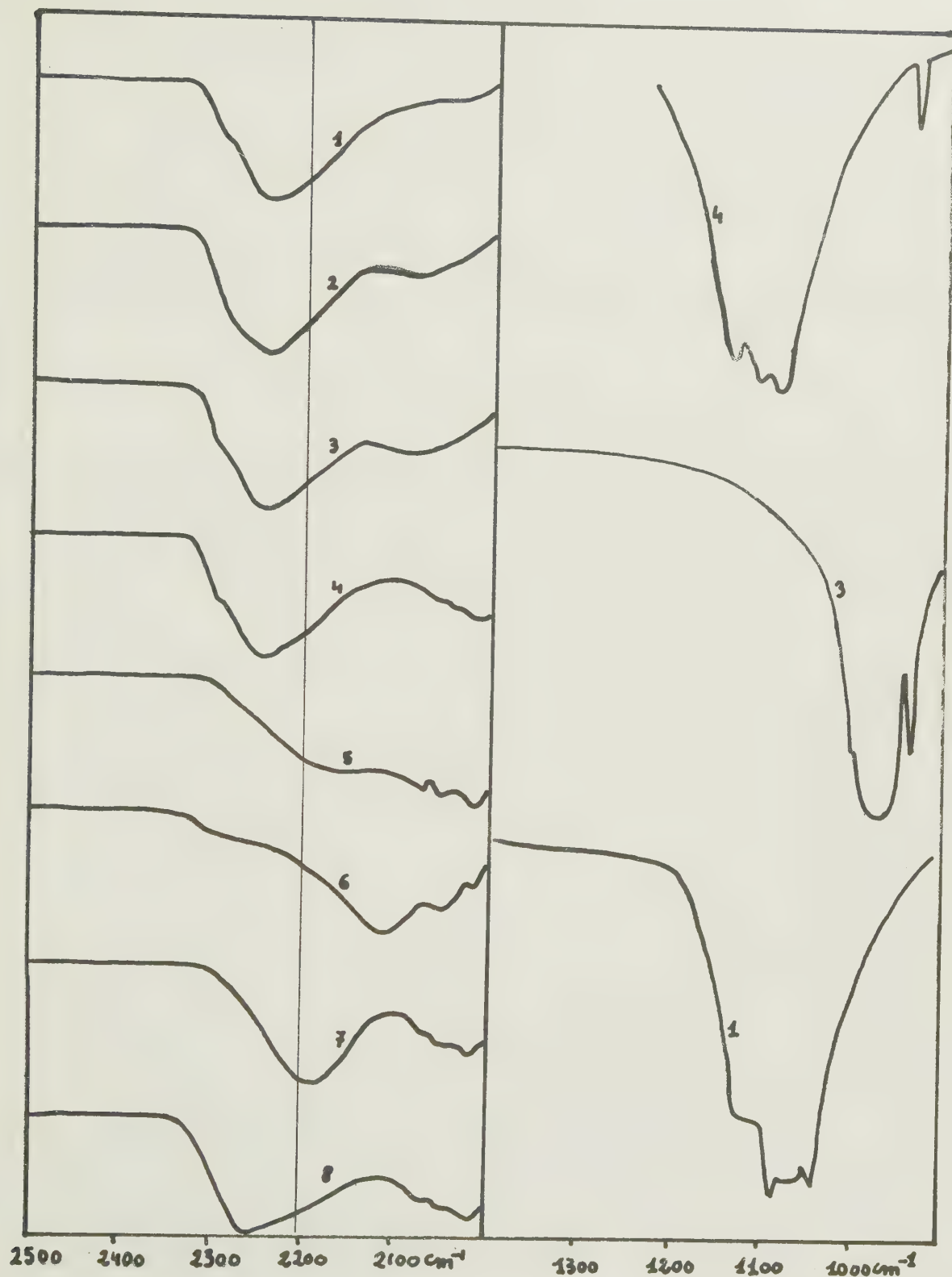
On obtient :

$$\eta_{\text{red}} - \eta_{\text{inh}} = K(\eta)^2 c \text{ soit } (\eta) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1}{K} (\eta_{\text{sp}} - c \eta_{\text{inh}})}$$

ou $(\eta) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1}{K} (\eta_{\text{rel}} - 1 - \log \eta_{\text{rel}})}$. En développant le logarithme népérien nous trouvons :

$$(\eta) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1}{K}} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \sqrt{\frac{1}{2} + \varphi \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)} \text{ avec } \varphi \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) \rightarrow 0 \text{ quand } c \rightarrow 0$$

Spectres infrarouge
de catalyseurs



1 $Mg(BF_4)_2$
2 $MgCl_2$
3 $Mg(ClO_3)_2$

4 $Mg(ClO_4)_2$
5 $Ca(ClO_4)_2$
6 $Sr(ClO_4)_2$

7 $Co(ClO_4)_2$
8 $Ni(ClO_4)_2$

si c tend vers zéro, ce radical tend vers $\sqrt{\frac{1}{2}}$ et $\frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}$ vers (η) .

Comme $K = \text{cte}$, il s'en suit que $K = \frac{1}{2}$. Cette constante est donc indépendante de la nature de l'échantillon et $k' + k'' = \frac{1}{2}$.

On retrouve donc la relation bien connue et en déduit :

$$(\eta) = \frac{1}{c} \sqrt{2 (\eta_{sp} - \text{Log } r_{el})} = \frac{1}{c} \sqrt{2 \left(\frac{t - t_0}{t_0} - \text{Log } \frac{t}{t_0} \right)}$$

Ainsi il est possible d'obtenir (η) à partir de mesures faites à une seule concentration. Cette formule a été vérifiée de nombreuses fois. Elle a toujours donné des résultats très satisfaisants.

4.32) Préparation et étude des catalyseurs

4.321) Généralités

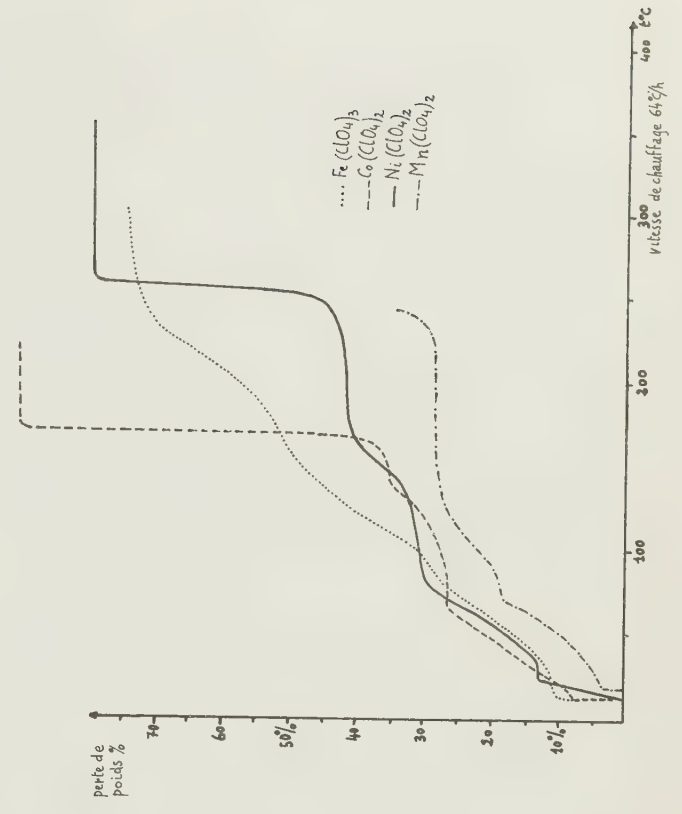
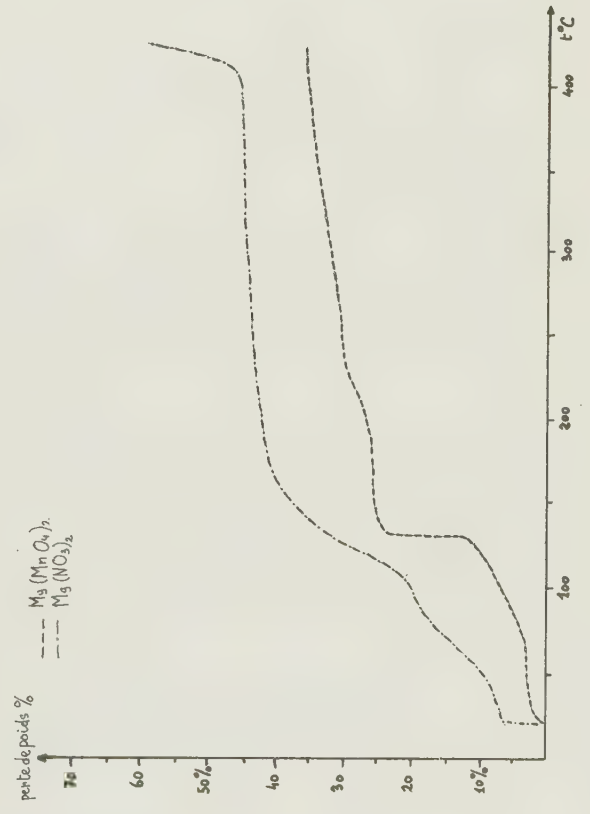
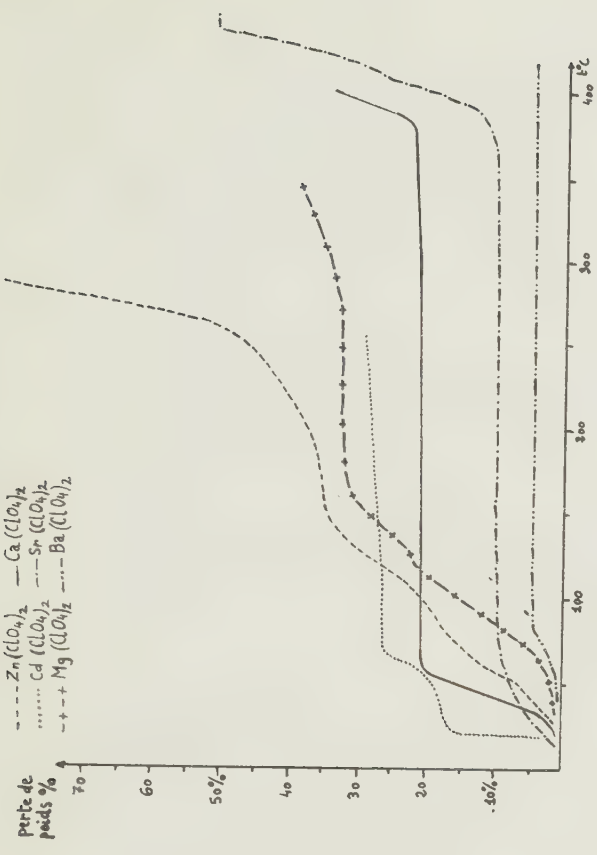
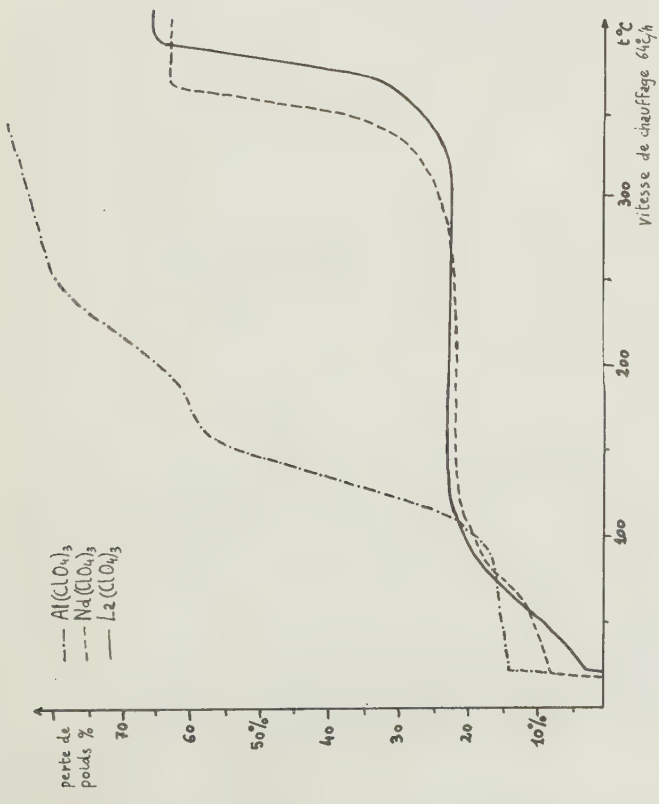
Toutes les déshydratations de sels, employés comme catalyseur, ont été suivies à l'aide d'une thermobalance. Ces expériences ont servi à déterminer exactement les températures de dégradation et les températures auxquelles se forment les différents hydrates, à la pression donnée par une pompe à diffusion. La pureté des produits de départ a été vérifiée par spectroscopie.

4.322) Spectroscopie infrarouge

Pour un perchlorate à l'état solide, nous trouverons la bande ν_4 à 625 cm^{-1} , la bande interdite ν_1 à 940 cm^{-1} , et un triplet ν_3 (déformation cristalline du tétraèdre) à 1085 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} . A 1630 cm^{-1} il s'agit de $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (ν_2). Pour un hexahydrate il existe une bande caractéristique du cation qui, de ce fait, se déplace lorsque l'on change le métal. Pour le magnésium cette bande, qui est une combinaison de $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ et la libration de rotation, se trouve à 2140 cm^{-1} . Au delà se trouve $(2\nu_2)_{\text{H}_2\text{O}}$ et $(\nu_3 + \nu_1)_{\text{H}_2\text{O}}$. Pour un chlorate la bande ν_1 est à 940 cm^{-1} et la bande ν_3 , double, à 975 cm^{-1} et à 1000 cm^{-1} . Les bandes ν_1 , ν_2 , ν_3 sont identiques et, s'il s'agit de chlorate de magnésium, la bande ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ + libration de rotation) se trouve exactement à la même place que pour le perchlorate de magnésium. Dans le cas d'un permanganate il existe une bande composite caractéristique à 900 cm^{-1} . Les principales impuretés, vu la fabrication des produits, peuvent être des sulfates. La bande caractéristique à 1090 cm^{-1} est absente de tous les spectres de nos produits.

4.323) Résultats thermogravimétriques et préparation des sels anhydres

Nous allons donner simultanément les résultats thermogravimétriques et les conditions dans lesquelles ont été préparés effectivement les perchlorates anhydres. Toutes les déshydratations ont été faites sous vide de pompe à diffusion. La vitesse de chauffage était de $64^\circ/\text{h}$.



4.3231) Perchlorate de lithium

Le produit n'a pas donné lieu à une étude de thermogravimétrique, car sa déshydratation est bien connue. En outre la différence des températures de décomposition et de déshydratation rapide est très grande. Nous avons donc effectué une déshydratation à une température de 120°C jusqu'à ce que nous obtenions un vide de 10^{-6} mm de mercure, obtenus avec une pompe à diffusion de mercure, de 3 l/seconde de débit, comme dans toutes les expériences suivantes.

4.3232) Série II A

4.32321) Perchlorate de Beryllium

Il s'est avéré impossible d'obtenir le perchlorate anhydre directement par déshydratation sous vide, la décomposition ayant lieu avant la fin de la déshydratation.

Nous avons essayé de le préparer par échange d'ion dans un solvant organique anhydre. Il n'a pas été possible d'éliminer le solvant en procédant dans le méthanol. Dans l'éther éthylique, une autre difficulté a été la distillation du monoéthérate.

4.32322) Sels de magnésium

4.323221) Perchlorate

La température qui correspond au départ des deux dernières molécules d'eau est à 200°C. La décomposition du perchlorate commence à 260°C. A 130°C se trouve l'inflexion qui correspond au dihydrate.

Pour préparer le produit, nous avons élevé la température progressivement de 180°C jusqu'à 200°C, puis 220°C.

On peut penser que le catalyseur est alors parfaitement anhydre : en effet, la déshydratation est poursuivie jusqu'à ce que le vide atteigne 10^{-6} mm de mercure, ce qui est le vide limite de notre pompe.

4.323222) Chlorate

La décomposition ayant lieu à 80°C, nous avons déshydraté le chlorate à 70°C.

4.323223) Nitrate

A 270°C commence la décomposition. La vitesse de déshydratation n'est pas encore nulle, à cette température, mais la déshydratation est quasi totale dès 200°C. Pour préparer, en toute sécurité, ce corps, il suffit donc, en fait, d'opérer à 150°C.

4.323224) Permanganate

La déshydratation a été effectuée à 130°C.

4.323225) Fluoborate

Le sel hydraté a été fabriqué par action de l'acide sur le carbonate de magnésium. Il n'a pas été possible par la suite, de le déshydrater sous vide, car la décomposition a lieu en même temps que la déshydratation.

4.32323) Perchlorate de calcium

La température de décomposition est de 280°C et le sommet de la vague de déshydratation à 60°C. Le mode opératoire, a été le suivant : la température a été fixée à 40°C au début, puis progressivement élevée jusqu'à 170°C.

4.32324) Perchlorate de Strontium

La température de décomposition est de 280°C et le sommet de

vague à 60°C (déshydratation).

4.32325) Perchlorate de baryum

La température de décomposition est de 380°C et la déshydratation est totale dès 80°C. Cette déshydratation a cependant été effectuée à 220°C.

4.3233) Série III B

Les perchlorates des métaux de cette série ne peuvent être obtenus par des déshydratations directes sous vide. Ils ont donc été préparés par échange d'ions dans des solvants organiques anhydres.

4.32331) Perchlorate d'Aluminium

Il a été préparé par la méthode de Juan Garcia Acerete et Rafael Uson Lacal (83)

4.32332) Perchlorate d'Indium

La méthode est calquée sur la précédente. Le produit est blanc.

4.3234) Perchlorates de métaux de transition

4.32341) Groupe III A Lanthanides

4.323411) Perchlorate de lanthane

Le perchlorate a une température de décomposition de 290°C ce qui correspond à peu près aux données de la littérature 284°C. La déshydratation est totale à 150°C.

Pour obtenir le sel anhydre nous avons chauffé l'hydrate à 150°C - 160°C. Le produit anhydre est blanc.

4.323412) Perchlorate de néodyme

Wilke, Dörfurt et Schliephake (85) ont indiqué l'existence du perchlorate de néodyme anhydre sans être certains de l'avoir obtenu. Nous avons constaté par thermogravimétrie sous vide poussé que ce sel décomposait à 200° et qu'il était totalement anhydre à 130°C. Nous l'avons préparé à 120°C. Le produit anhydre est violet, de la même couleur que l'hydrate.

4.32342) Perchlorate de manganèse

Les résultats thermogravimétriques ont montré que la température de décomposition était de 210°C. La déshydratation totale survient à 140°C. Pour obtenir le produit, la température initiale de 120°C a été portée à 143°C. Le produit est blanc très légèrement rosé.

4.32343) Perchlorate de fer

Il ne nous a pas été possible d'obtenir le sel anhydre, car il se forme le sel basique à la fin de la déshydratation. Comme le montre le thermogramme, les deux vagues ne sont pas assez distinctes pour que l'on puisse espérer obtenir un corps pur. La décomposition a lieu à 100°.

4.32344) Perchlorate de cobalt

La décomposition, suivie de la sublimation de CoCl_2 , a lieu à 150°C. Dans le cas du perchlorate de cobalt, nous avons deux vagues bien séparées, ce qui nous a permis de préparer le dihydrate et le sel anhydre, ce dernier en chauffant progressivement jusqu'à 110°C et pour le premier jusqu'à 60°C.

Le sel hexahydraté est de couleur oeillet, le dihydrate est de couleur violette, le sel anhydre est pourpre.

4.32345) Perchlorate de Nickel

Le cas est semblable à celui du cobalt. Toutefois le sel anhydre est plus facile à obtenir, car la température de décomposition étant de 205°C, le sommet de la vague correspondant à la perte des deux dernières molécules d'eau est à 180°C. Pour le dihydrate, le sommet est à 85°C.

Le dihydrate, jaune citron, a été préparé à 81°C, le sel anhydre, jaune teinté légèrement de brun à une température de 110°C croissant progressivement jusqu'à 150°C.

		vide 5×10^{-4}		vide 10^{-6}
Référence	Corps	T _{deshydr.}	T _{dec.}	T _{prep.}
4,32331	(ClO ₄)Li	—	—	120°C
4,32321	(ClO ₄) ₂ Be	—	<T _{deshydr.}	—
4,32321	(ClO ₄) ₂ Mg	200°C	260°C	200-220°
4,32322	(ClO ₃) ₂ Mg	<80°C	80°C	70°C
4,32323	(NO ₃) ₂ Mg	200°	270°	150°
4,32324	(MnO ₄) ₂ Mg	—	—	130°
4,32325	(BF ₄) ₂ Mg	—	<T _{deshydr.}	—
4,32323	(ClO ₄) ₂ Ca	60°	280°	40-170°
4,32324	(ClO ₄) ₂ Sr	80°	320°	—
4,32325	(ClO ₄) ₂ Ba	80°	380°	220°
4,32331	(ClO ₄) ₃ Al	préparations		
4,32332		directes		

4,32341	(ClO ₄) ₃ La	150°	290°	150-160°
4,32342	(ClO ₄) ₃ Nd	130°	200°	120°
4,32342	(ClO ₄) ₂ Mn	140°	210°	120-130°
4,32343	(ClO ₄) ₃ Fe	≥ 100°	100°	—
4,32344	(ClO ₄) ₂ Co	≤ 150°	150°	60°-110°
4,32344	(ClO ₄) ₂ Co 2 H ₂ O	70°	80°	60°C
4,32345	(ClO ₄) ₂ Ni	180°	205°	110-150°
4,32345	(ClO ₄) ₂ Ni 2 H ₂ O	85°C	100°	81°
4,32346	(ClO ₄) ₂ Cu	—	<T _{deshydr.}	—
4,32346	(ClO ₄)Ag	—	—	120-200°
4,32347	(ClO ₄) ₂ Zn	150°	150°	120°
4,32347	(ClO ₄) ₂ Cd	70°	115°	80°
4,32348	(ClO ₄) ₂ Pb	—	—	70°-120°

4.32346) Série I B

4.323461) Perchlorate de cuivre II

Malheureusement, car l'activité catalytique du perchlorate de cuivre aurait été utile pour l'interprétation des résultats ultérieurs, il ne nous a pas été possible de l'obtenir par déshydratation.

4.323462) Perchlorate d'argent I

Nous ne décrirons pas la préparation du perchlorate d'argent anhydre : elle est très classique, La déshydratation a été effectuée entre 120°C et 200°C.

4.32347) Série II B

4.323471) Perchlorate de zinc

La température de décomposition est de 150° C et le sommet de la dernière vague de déshydratation se situe à la même température. Il est cependant possible d'obtenir le sel anhydre en opérant en 120°C. Le produit est de couleur blanche et présente l'aspect des cristaux de carbonate de baryum (Baryte).

4.323472) Perchlorate de cadmium

La température de décomposition est de 115°C et le maximum de la vague correspondant à la déshydratation complète est à 70°C. Nous avons chauffé le sel à 80°C pour obtenir le sel anhydre.

4.32348) Perchlorate de plomb

Le trihydrate a été déshydraté en augmentant progressivement la température de 70°C à 120°C (86)

4.33) Polymérisations et résultats

4.331) Etude des solvants

Les expériences sont faites en présence de perchlorate de magnésium anhydre, la durée de polymérisation est de deux heures.

4.3311) Acétate de butyle

Ce solvant dissout le polymère et le catalyseur, mais il n'y a pas eu de polymérisation dans ce solvant à une température de -12,5°C (température de fusion du benzoate de méthyle)

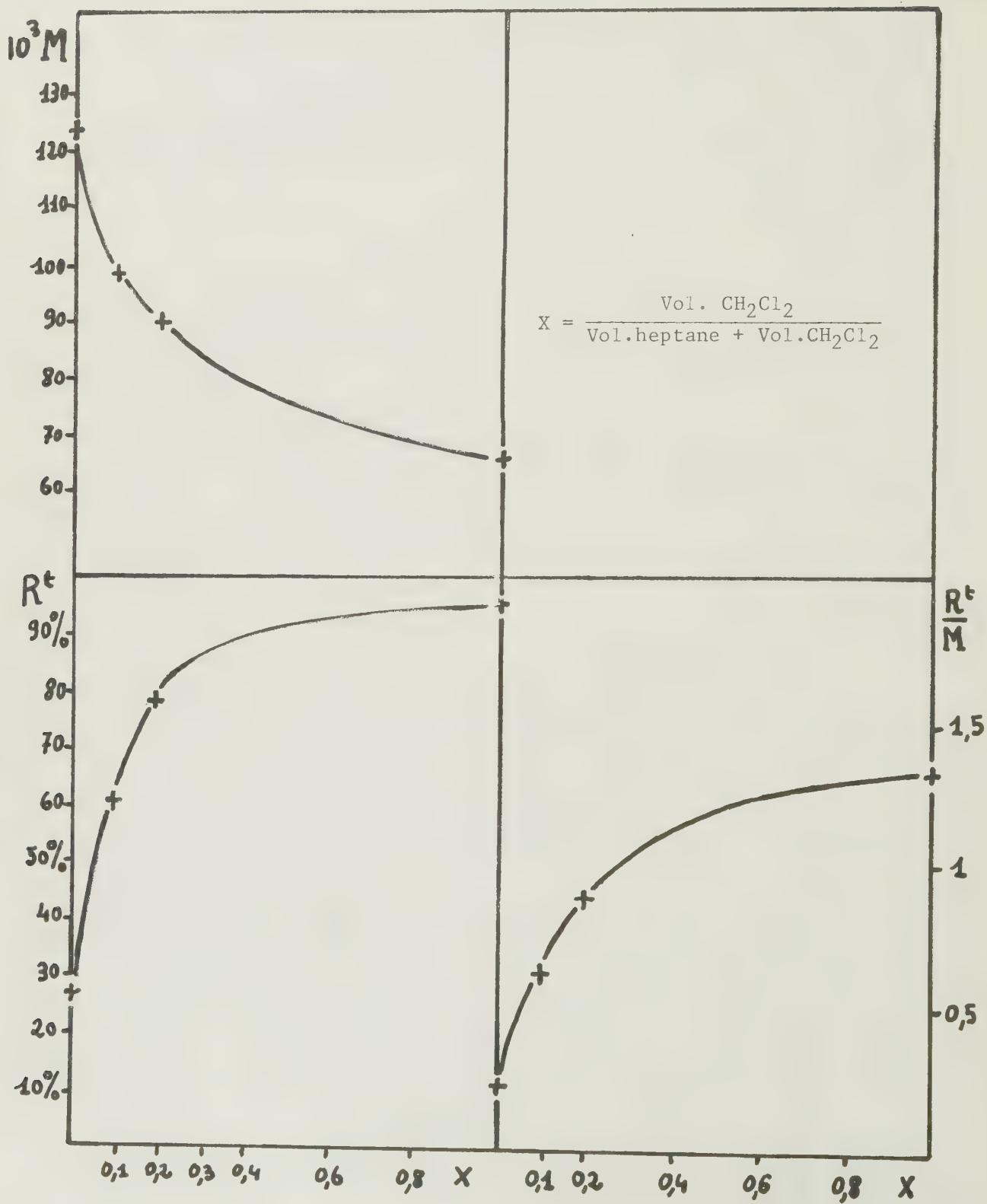
4.3312) Heptane

La quantité de perchlorate de magnésium hexahydraté était de 0,6867 g, soit 0,5 g de sel anhydre, soit environ 1,5 m mole. La quantité d'heptane était de 25 ml, celle d'isobutène 26 ml. Au bout de deux heures de polymérisation à -12,5°C, nous avons obtenu un polymère avec un rendement de 27,5 % et une masse moléculaire viscosimétrique 123.000 avec $\frac{M_v}{M_n} \leq 2,5$. La valeur expérimentale est de 2. La valeur majorante 2,5 correspond à l'incertitude sur la mesure de M_n

4.3313) Chlorure de méthylène

La quantité de cocatalyseur était identique à celle utilisée précédemment et elle le demeurera sauf mention spéciale par la suite chaque fois que nous utiliserons le perchlorate de magnésium. Celle de chlorure de méthylène était de 25 ml et celle d'isobutylène 26ml.

Etude des mélanges Heptane-CH₂Cl₂
à -12°C



A $-12,5^{\circ}\text{C}$ au bout de deux heures le rendement a été de 95 % et la masse moléculaire de 66'000.

4.3314) Mélange heptane chlorure de méthylène

La constante diélectrique du solvant pouvait être à l'origine des différences de masses moléculaires et de rendement, nous avons donc étudié les mélanges de ces deux solvants.

4.33141)

Isobuène 27 ml, heptane 20 ml CH_2Cl_2 5 ml. Polymérisation deux heures à $-12,5^{\circ}\text{C}$ Rendement 78 %. Masse moléculaire 90'000.

4.33142)

Isobuène 27 ml, heptane 22,5 ml, CH_2Cl_2 2,5 ml. Polymérisation deux heures à $-12,5^{\circ}\text{C}$. Rendement 60 %. Masse moléculaire 98'000.

4.3315) Chloroforme

Isobutène 23 ml, CHCl_3 26,5 ml. La polymérisation a duré deux heures à $-12,5^{\circ}\text{C}$. Rendement 90 %. Masse moléculaire 50'000. Nous avons obtenu un rendement conforme à ce que laissait prévoir la constante diélectrique, mais une masse moléculaire un peu plus faible du polymère.

4.3316) Chlorure d'éthyle

4.33161) pur

Isobutène 23 ml, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 26 ml. La quantité de catalyseur était toujours la même. La polymérisation a eu lieu à -35°C . Contrairement à ce que nous pensions, nous n'avons obtenu que des traces infimes et irrécupérables de polymère. Rendement : infime. Les masses moléculaires n'ont pas été déterminées.

4.33162) Mélange Chlorure d'éthyle - heptane

Isobutène 23 ml, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 0,875 ml soit 10 m moles, heptane 25,4 ml La température de polymérisation était de $-12,5^{\circ}\text{C}$. Nous n'avons obtenu que des traces de polymère, le poids estimé est de 50 mg. Il y a donc une inhibition de la réaction.

4.3317) Nitrométhane

4.33171) Pur

Le catalyseur est dissous dans le solvant, malheureusement le monomère n'était pas miscible. Malgré une agitation vigoureuse donnant une émulsion, nous n'avons pas obtenu de polymère.

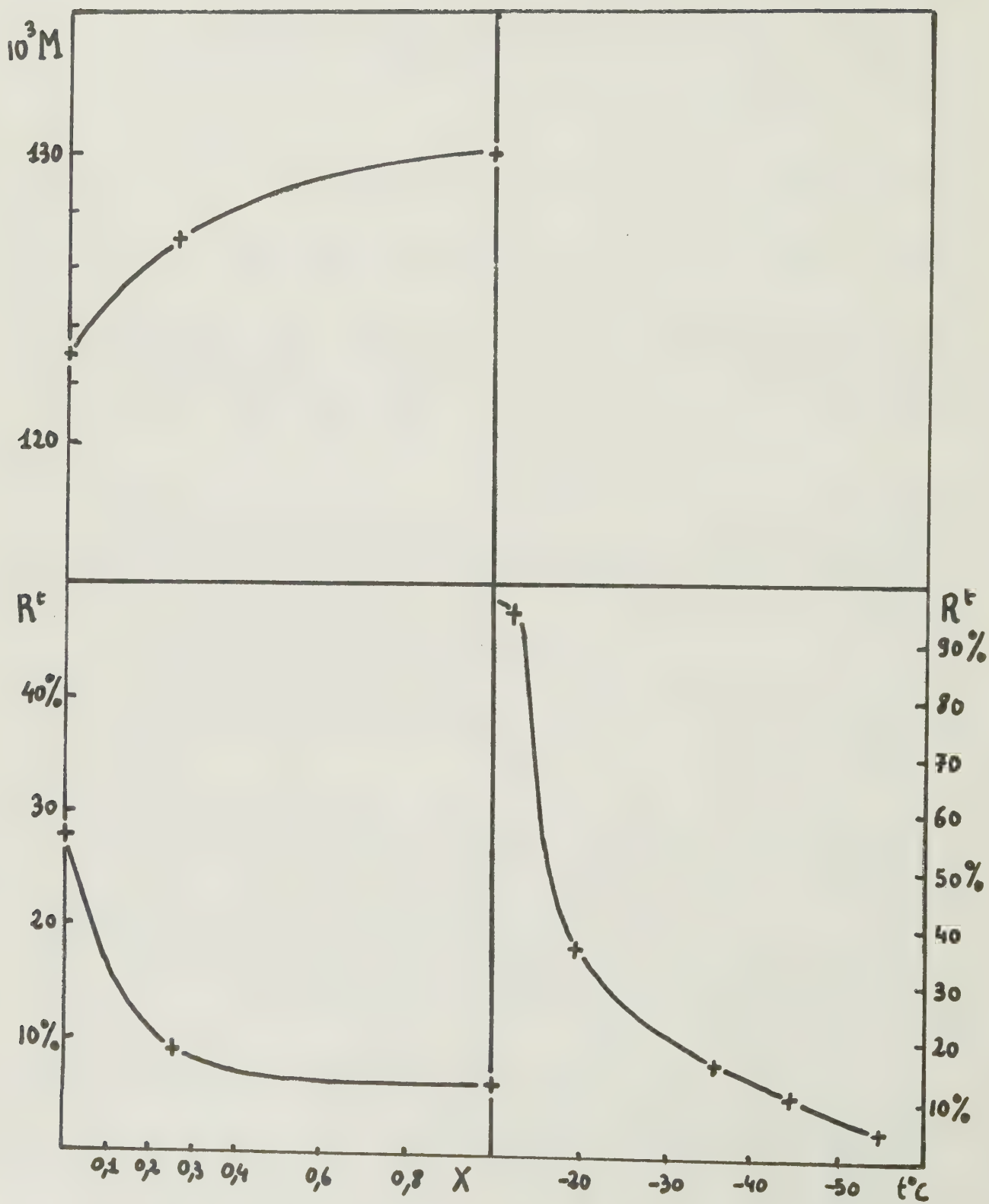
4.33172) Mélange nitrométhane - chlorure de méthylène

Isobutène 23 ml, CH_3NO_2 5,8 ml, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 20,75 ml. La température était de -12°C et la durée deux heures. Nous n'avons obtenu que des traces infimes de polymère. Il s'agit donc bien d'une inhibition.

4.3318) Toluène

4.33181) Pur

Isobutène 27 ml, toluène 25 ml, catalyseur 1,5 m mole. Température $-12,5^{\circ}\text{C}$ Rendement 6,5 %. Masse moléculaire 130'000.

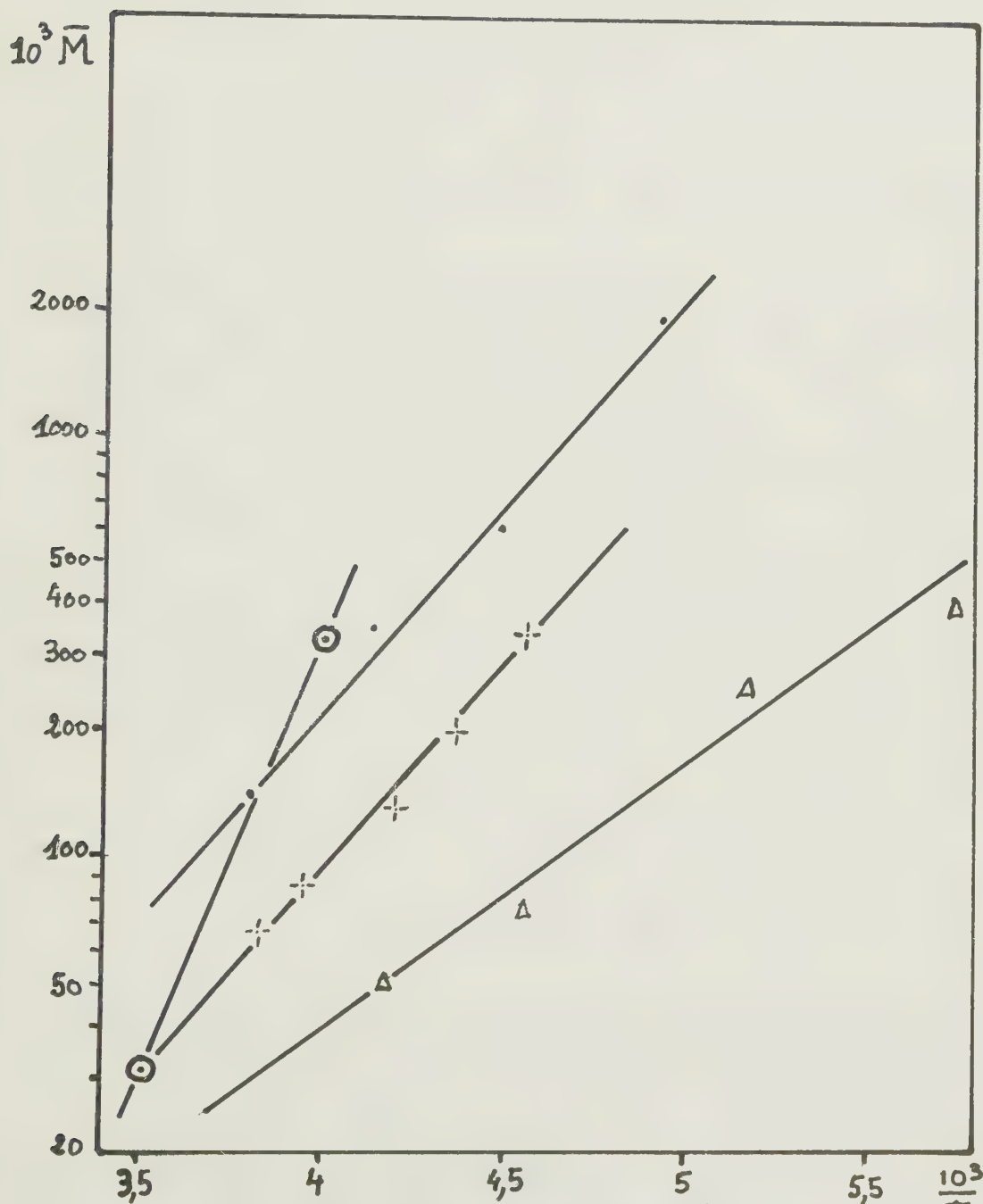


$$X = \frac{\text{Vol. Toluène}}{\text{Vol. Heptane} + \text{Vol. Toluène}}$$

à -12°C

Solvant CH_2Cl_2

Étude de la variation de la masse Moléculaire en fonction de la Température



- Catalyseur de Wichterle (hexane, $\frac{Al}{Ti} = 2$, $[Al] = 3,2 \times 10^{-3}$ mole/litre)
- $MgCl_2$ (hexane, 0,3g)
- △ $AlCl_3$ (pentane)
- ⊕ $Mg(ClO_4)_2$ (CH_2Cl_2 , 0,5g)

4.33182) Mélange toluène - heptane

Isobutène 23 ml. Heptane 20,2 ml. Toluène 7,2 ml. Température - 12,5°C
Rendement 8,9 %. Masse moléculaire 127'000.

Ici encore le toluène inhibe la polymérisation.

4.3319) Diisobutylène

Dans ce solvant nous n'avons pas eu de polymère à -12,5°C.

4.332) Etude en fonction de la température

Nous avons effectué ces essais à fin d'examiner la variation du rendement et de la masse moléculaire en fonction de la température.

Référence	Isobutène	CH ₂ Cl ₂	Température	Rendement	M
3.3312	26 ml	26 ml	-12,5°C	95 %	66'000
3.3321	22 ml	25,5 ml	-20°C	36 %	85'000
3.3322	21,6 ml	25,5 ml	-35°C	17,3 %	130'000
3.3323	21,8 ml	25,5 ml	-45°C	11 %	
3.3324	22 ml	25,5 ml	-54 °C	4,5 %	340'000

-12,5°C Tf du benzoate de méthyle

-20°C Tf de l'acétylacétone

-35°C Tf du benzoate d'éthyle

-45°C Tf du chlorobenzène

-54°C Tf de la cyclopentanone

4.333) Etude en fonction de la quantité de catalyseur

Nous n'avons effectué qu'une expérience où la proportion de catalyseur dans le mélange réactionnel était différente de celle des expériences précédentes. L'application de la formule de Mayo a ces systèmes hétérogènes semble très délicate de prime abord. Il est très difficile de définir la concentration du catalyseur, attendu qu'il est impossible de déterminer s'il agit pour toute sa surface ou seulement par des parties privilégiées.

Dans l'expérience suivante la quantité d'isobutène était de 22 ml, celle de chlorure de méthylène de 26 ml avec 0,1373 g. de perchlorate

de magnésium. La température était toujours de $-12,5^{\circ}\text{C}$. Le rendement est tombé à 7,4 % et la masse moléculaire s'est élevée à 94'000.

On s'aperçoit que la masse moléculaire est beaucoup moins dépendante de la concentration du catalyseur que le rendement.

4.334) Etude en fonction des catalyseurs

4.3341) Anion

Toutes ces études ont été faites à $-12,5^{\circ}\text{C}$. Le but de ces expériences était de déterminer l'influence de l'anion dans la catalyse.

4.33411) Chlorure, Mg Cl_2

Cette étude a été faite par Addecott, Mayor et Turton (19). Nous avons déjà donné une analyse de cette publication, nous ne précisons ici que quelques points.

La polymérisation peut se faire en présence de l'heptane, du chlorure de méthylène ou du chlorure d'éthyle. L'heptane donne de moins bons rendements que le chlorure de méthylène, et, ce dernier et le chlorure d'éthyle sont à peu près équivalents. Comme il a été indiqué, les résultats obtenus dans ces deux derniers solvants sont très différents en présence de perchlorate de magnésium.

Le tableau suivant donne quelques valeurs obtenues par Turton.

T	-10°C	-30°C	-50°C	-70°C
M	140'000	350'000	600'000	1'800'000
R ^t	30 %	13 %	4 %	~ 0

n-heptane 140 ml, isobutylène 100 ml

Mg Cl_2 0,1 g.

durée de polymérisation :
deux à trois heures, jusqu'à
arrêt de la polymérisation.

4.33412) Chlorate, $(\text{ClO}_3)_2\text{Mg}$

Isobutène 69 ml; $(\text{ClO}_3)_2\text{Mg}$ 1,5 m mole. Le rendement était de 0,74 % et la masse moléculaire 68'000.

4.33413) Nitrate $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$

Deux expériences ont été réalisées.

Isobutène 10,8 ml; heptane 13 ml; $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ 0,75 m mole; $T = -12,5^{\circ}\text{C}$
et isobutène 10,4 ml; heptane 13 ml; $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$ 3,75 m mole; $T = -12,5^{\circ}\text{C}$.
Dans les deux cas le rendement était approximativement 0,5 à 0,6 % et la masse moléculaire estimée (la quantité de polymère étant insuffisante) supérieure à 100'000.

4.33414) Permanganate $(\text{MnO}_4)_2\text{Mg}$

Le mélange réactionnel contenait 13 ml d'heptane, 10,8 ml d'isobutène et 0,75 m mole de permanganate anhydre. Aucun polymère n'a été formé bien qu'un fort échauffement ait été constaté lors du mélange de ces réactifs.

4.3342) Cation

Les quantités de catalyseur ont toujours été de 1,5 m mole, sauf lorsque nous avons utilisé des quantités moitié de monomère et de solvant, nous avons alors 0,75 m moles de catalyseur, la température de polymérisation -12,5 ° C et sauf indication spéciale les polymérisations ont été effectuées avec des sels anhydres. La durée était de deux heures.

4.33421) Perchlorate de lithium

Isobutène, 9,4 ml, heptane 13 ml. Nous n'avons obtenu que des traces de polymère.

4.33422) Série II A

4.334221) Perchlorate de magnésium

Ce sujet a fait l'objet des paragraphes 4.331 et 4.332.

4.334222) Perchlorate de calcium

Isobutène 21 ml, heptane 26 ml, $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$ 1,5 m mole. Le rendement est de 0,1 %. La masse moléculaire n'a pas pu être mesurée.

4.334223) Perchlorate de baryum

Isobutène 19,4 ml, heptane 25,4 ml. Nous n'avons pas obtenu de polymère.

4.33423) Série III B

4.334231) Perchlorate d'aluminium

Heptane 13 ml, isobutène 10,5 ml. La masse moléculaire est comprise entre 23'000 et 26'000, le rendement entre 16 % et 16,5 %.

4.334232) Perchlorate d'indium

Heptane 13 ml, isobutène 10,9 ml. Rendement 80 % à 90 %. Masse moléculaire 12'500. Le rendement est mal défini car il a été difficile de récupérer tout le polymère.

4.33424) Les métaux de transition et assimilés

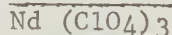
4.334241) Groupe III A Lanthanides

4.3342411) Perchlorate de lanthane.



Heptane 13 ml, isobutène 8 ml, rendement 11 %, masse moléculaire 135'000.

4.3342412) Perchlorate de néodyme



Heptane 13 ml, isobutylène 8 ml. Rendement 17,3 %. Masse moléculaire 115'000.

4.334242) Perchlorate de manganèse $\text{Mn} (\text{ClO}_4)_2$

4.3342421) Heptane

Isobutène 9,5 ml, heptane 13 ml. Rendement 90 %. Masse moléculaire comprise entre 175'000 et 180'000.

4.3342422) Chlorure de méthylène

Isobutylène 11 ml, chlorure de méthylène 14,1 ml. Rendement 29,5 %. Masse moléculaire 147'000.

Une partie du catalyseur s'est trouvée enrobée de polymère par suite d'une agitation défectueuse et par suite de la mauvaise solubilité des polymères de cette masse moléculaire dans le chlorure de méthylène à $-12,5^{\circ}\text{C}$. Le rendement devrait être supérieur à celui que nous avons trouvé et la masse moléculaire vraisemblablement inférieure à celle que nous avons mesurée.

4.334243) Perchlorate de cobalt Co (ClO₄)₂

4.3342431) Perchlorate anhydre

Heptane 13 ml, isobutène 10,5 ml. Rendement 90 %. Masse moléculaire 42'000.

4.3342432) Perchlorate dihydraté

Heptane 13 ml, isobutène 9,5 ml. Rendement 91 %. Masse moléculaire 75'000.

4.334244) Perchlorate de Nickel Ni (ClO₄)₂

4.3342441) Perchlorate anhydre

Heptane 13 ml, isobutène 10,5 ml. Rendement 67 %. Masse moléculaire 17'000.

4.3342442) Perchlorate dihydraté

Heptane 13 ml, isobutène 10,5 ml. Rendement 67 %. Masse moléculaire 23'000.

4.334245) Perchlorate d'argent Ag (ClO₄)

Isobutène 20,6 ml, heptane 25,6 ml. Il ne s'est pas formé de polymère.

4.334246) Groupe II B

4.3342461) Perchlorate de zinc Zn (ClO₄)₂

4.33424611) Heptane

Isobutène 21 ml, heptane 26 ml. Rendement 52 %. Masse moléculaire 136'000.

4.33424612) Chlorure de méthylène

Isobutène 11 ml, CH₂Cl₂ 13 ml. Rendement 72 %. Masse moléculaire 20'000.

4.3342462) Perchlorate de cadmium
Cd (ClO₄)₂

Isobutène 20,6 ml, heptane 25,6 ml. Rendement 1,3 %. Masse moléculaire comprise entre 130'000 et 140'000.

4.334247) Perchlorate de plomb Pb (ClO₄)₂

Heptane 13 ml, isobutène 13 ml. Rendement 1,1 %. Masse moléculaire comprise entre 160'000 et 170'000.

4.34) Etude des polymères par spectroscopie infrarouge

4.341) Résumé synoptique du § 4.342

4.3411) Certains polymères donnent une bande à 890 cm^{-1} (terminaison type (b), cf § 4.342); d'autres non.

4.3412) Dans le cas où on n'aperçoit pas cette bande, il n'y a pas de bande correspondant à des liaisons C-Cl ou C-OH, qui, parce qu'elles ont des coefficients d'absorption comparables à celui de la bande à 890 cm^{-1} , devraient être décelées, si elles existaient.

4.3413) Il faut donc supposer que la diminution des terminaisons du type (b) (890 cm^{-1}) correspond à une augmentation des terminaisons du type (a) (820 cm^{-1}).

4.3414) Le coefficient d'absorption du motif (a) étant inférieur à celui du motif (b), il est nécessaire de faire un calcul pour savoir s'il est possible, dans cette hypothèse, d'apercevoir la bande à 820 cm^{-1} .

4.34141) Comme référence on choisit la bande

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R}_1 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
à 855 cm^{-1} pour pouvoir faire des comparaisons

à épaisseur de film constante.

4.34142) Nous supposons que dans le cas où une bande est présente à 890 cm^{-1} , toutes les terminaisons sont du type (b).

4.34143) A l'aide d'un échantillon dont le spectre présente une bande à 890 cm^{-1} , nous calculons, pour une masse moléculaire donnée, la concentration des terminaisons.

4.34144) Pour un échantillon, ayant à peu près même masse moléculaire que celui à l'aide duquel le calcul § 4.34143 a été fait, nous calculons l'intensité que devrait avoir la bande à 820 cm^{-1} (si toutes les terminaisons étaient du type (a)) L'intensité calculée est une minorante de la valeur réelle.

4.34145) Bien que nous nous soyons servi au cours du calcul précédent de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique au lieu de la masse moléculaire moyenne en nombre, le calcul précédent reste légitime.

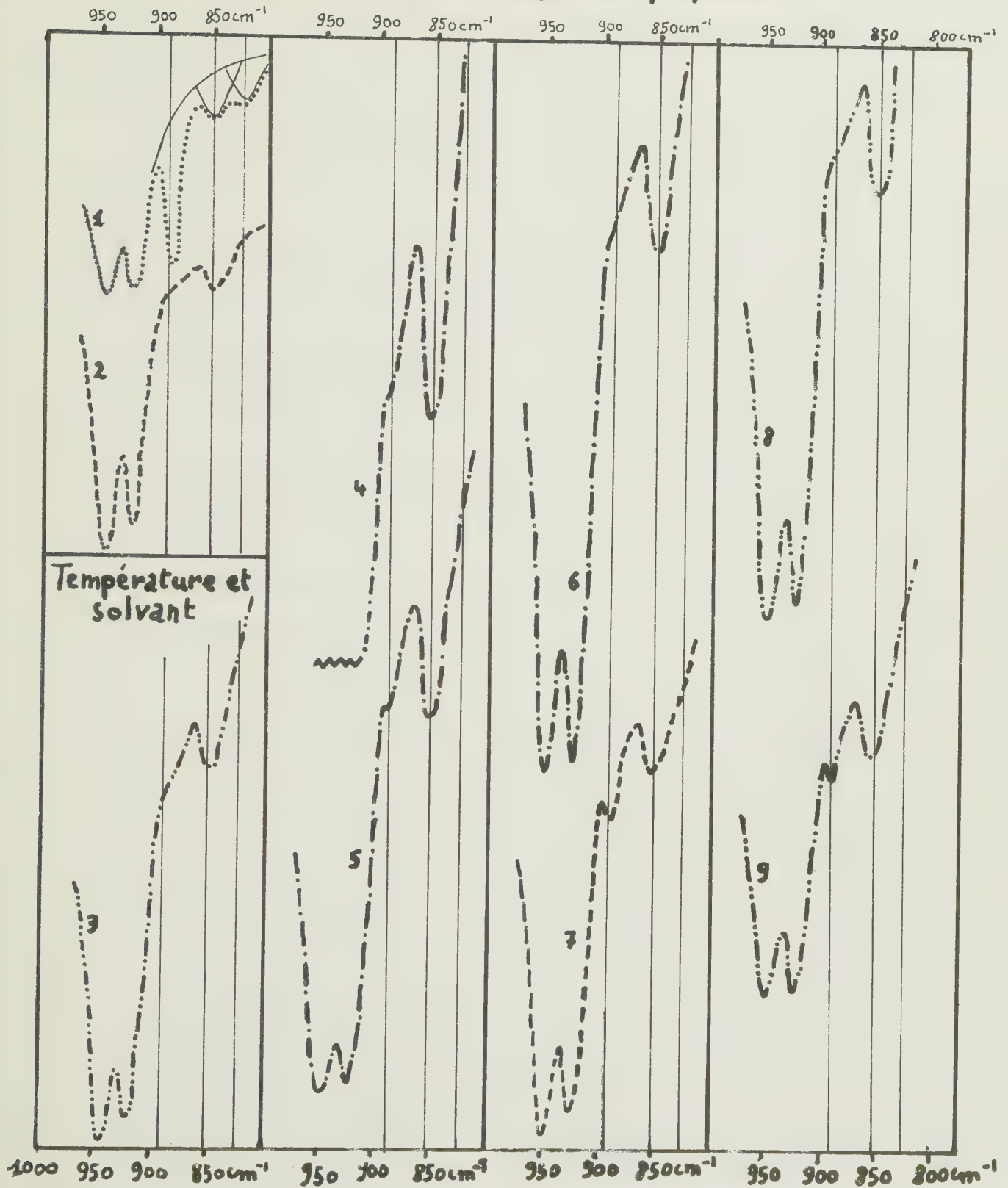
4.3415) N'observant aucune des bandes précédemment envisagées, nous sommes conduits à conclure que le polymère est entièrement saturé ou cyclique.

4.3416) Ne pouvant interpréter la formation d'un polymère entièrement saturé, nous avons supposé que celui-ci est cyclique, ce qui s'interprète facilement avec les deux mécanismes que nous proposons.

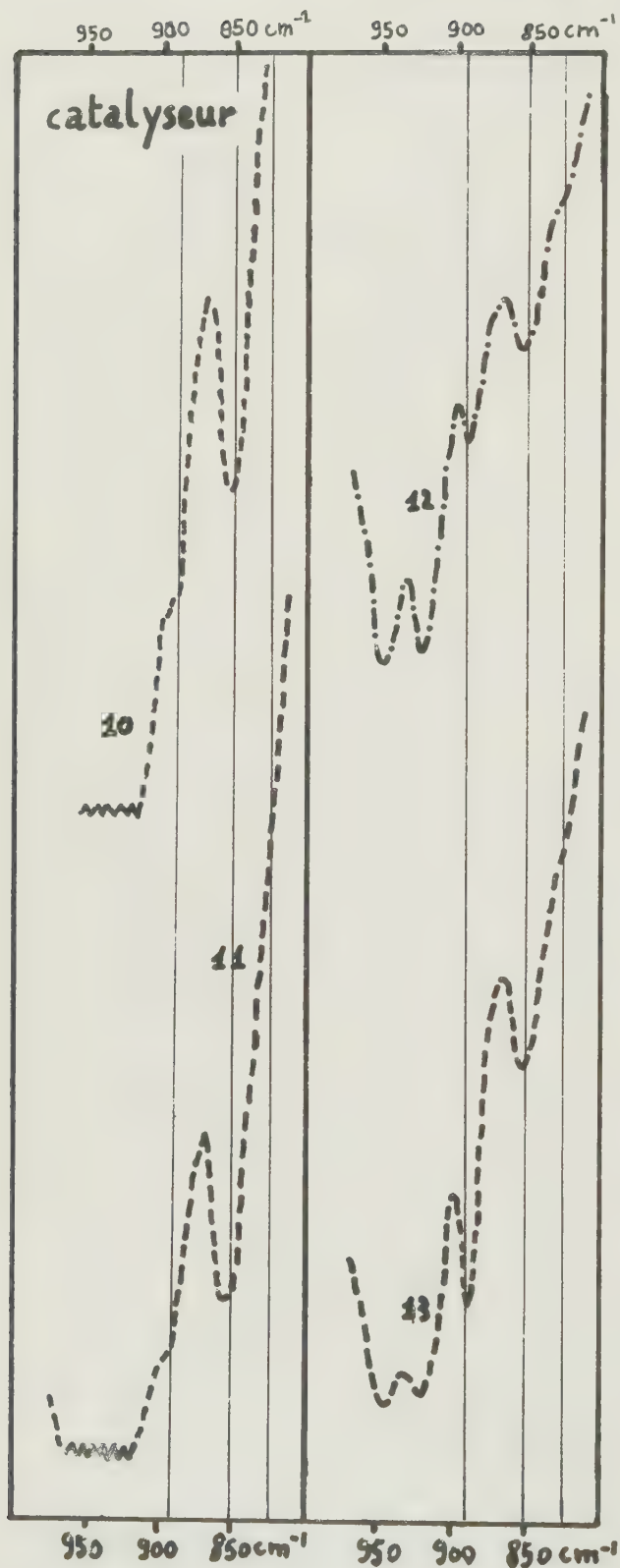
4.342) Développement

Il est connu que dans le spectre du polyisobutène on peut déceler, en dehors du squelette carboné (87), les bouts de chaîne pour peu que les masses moléculaires ne soient pas trop élevées. Les doubles liaisons du type (b) $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$ apparaissent à 890 cm^{-1} ,

Spectres infrarouge de polymères



suite



- 1 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, gaz sur solide, 100°C
- 2 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, en masse, 0°C
- 3 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$
- 4 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CHCl_3 , $-12,5^\circ\text{C}$
- 5 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CH_2Cl_2 , $-12,5^\circ\text{C}$
- 6 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CH_2Cl_2 , -20°C
- 7 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, CH_2Cl_2 , $-12,5^\circ\text{C}$
- 8 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$
- 9 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$
- 10 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$
- 11 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$
- 12 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, en masse, $-12,5^\circ\text{C}$
- 13 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, heptane, $-12,5^\circ\text{C}$

~~~~~ saturation

..... masse moléculaire faible

---  $10'000 < \bar{M} < 30'000$

- - - -  $30'000 < \bar{M} < 80'000$

- - - - -  $120'000 < \bar{M} < 140'000$

— décomposition en bandes élémentaires

alors que celles du type (a)  $R - CH = \overset{\overset{R_1}{\diagup}}{\underset{\underset{R_2}{\diagdown}}{C}}$  apparaissent à  $820\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres ont été effectués en vue d'étudier les bouts de chaîne. Ils ont été exécutés sur des films très épais de polymère. Pour les masses moléculaire les plus élevées, l'épaisseur peut dépasser 1 mm. Les difficultés tiennent à la difficulté de déterminer cette épaisseur avec précision, ce qui empêche toute mesure absolue.

Il n'y a jamais de bande correspondant à celle des alcools ni de bandes dues à des liaisons C-Cl (cf. § 5.52226). L'intensité des bandes correspondant aux terminaisons vinyliques est très variable d'un échantillon à l'autre, à masse moléculaire égale et à épaisseur de film égale. Or deux polymères ayant même masse moléculaire moyenne en nombre, ont le même nombre de bouts de chaîne par unité de poids. Pour certains polymères on n'observe pas de bande à  $890\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes correspondant aux liaisons C-Cl ou C-OH ont des coefficients d'absorption comparables à celui de la bande à  $890\text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent la disparition de la bande à  $890\text{ cm}^{-1}$  ne peut provenir du remplacement des bouts de chaîne du type (b)

$\overset{\overset{R_1}{\diagdown}}{\underset{\underset{R_2}{\diagup}}{C}} = CH_2$ , par des bouts de chaîne du type C-Cl ou C-OH.

On devrait donc supposer que cette disparition se fait donc au profit de la terminaison de type (a)  $\overset{\overset{R_1}{\diagdown}}{\underset{\underset{R_2}{\diagup}}{C}} = CH - R$  (bande à  $820\text{ cm}^{-1}$ )

Cette dernière bande a un coefficient d'absorption beaucoup plus faible que les précédentes. Le calcul montre que dans l'hypothèse précédente la bande à  $820\text{ cm}^{-1}$  devrait être présente. En effet, les insaturations apparentes dans le polymère de masse 25'000 (aluminium § 4.334231) donneraient dans le spectre d'un polymère de masse 23'000 (Nickel 4.3342442), ne présentant expérimentalement aucune bande d'insaturation, une bande à  $890\text{ cm}^{-1}$  avec

$\frac{I_0}{I} = 3,3$ . Il est certain qu'une telle bande ne pourrait passer inaperçue. Si toute l'insaturation au lieu d'être du type (b) était du type (a), la bande à  $820\text{ cm}^{-1}$  devrait donner  $\frac{I_0}{I} = 1,4$ . Il est certain comme pour la précédente qu'elle serait très visible.

Ces résultats resteraient valables même si la dispersité de l'échantillon référence (le polymère obtenu avec l'aluminium dans le cas précédent) était huit fois plus forte que celle de l'échantillon étudié (le polymère obtenu avec le Nickel). La valeur de  $\frac{I_0}{I}$  serait alors égale à  $\sqrt[8]{3,3} = 1,2$ . Les valeurs de  $\frac{M_v}{M_n}$  lorsque nous avons pu les déterminer étaient toutes voisines de deux.

Nous n'avons étudié les bouts de chaîne que pour les polymères, qui ont une masse moléculaire inférieure à 140'000.

## 5) Discussion

### 5.1) La polymérisation est de type cationique

A température relativement basse cette proposition semble vraisemblable pour de nombreuses raisons.

#### 5.11) Monomères

La première raison est la nature des monomères polymérisables par les catalyseurs étudiés. L'isobutène est réputé pour ne se polymériser que cationiquement. Si par ailleurs, on reprend la liste des monomères que nous avons pu polymériser, ces monomères ne sont polymérisables que cationiquement ou radicalairement pour la plupart. L'échelle purement qualitative, établie dans ce travail, des réactivités des monomères correspond bien à celle qu'a établie Plesch (62)

| Ethers vinyliques   | élevé   |
|---------------------|---------|
| p. méthoxystyrolène | 100     |
| Anéthole            | 8       |
| Isobutène           | 4       |
| Styrolène           | 1       |
| o. chlorostyrolène  | 0,6-0,2 |
| Acétate de vinyle   | 0,4     |
| Butadiène           | 0,02    |

Nous avons essayé de polymériser l'acrylate de méthyle et l'acétate de vinyle. Nos essais ont complètement échoué.

Dans le cas des monomères vinyliques deux conditions sont nécessaires pour que la polymérisation ait lieu. La première est que la double liaisons soit très basique ( au sens de Lewis ) et la seconde est que cette double liaison soit très polarisée. Ces deux conditions sont celle que requiert une polymérisation cationique.

#### 5.12) Solvants

Les solvants basiques empêchent toute polymérisation. Dans l'acétate de butyle ou l'acétonitrile, nous n'avons jamais obtenu de polymérisation.

5.13) Il est très peu probable que le perchlorate, à  $-50^{\circ}\text{C}$ , puisse amorcer une polymérisation radicalaire. Dans ce cas d'ailleurs, nous aurions dû observer la polymérisation du styrolène, de l'acrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle.

### 5.2) La polymérisation n'est pas due à des impuretés

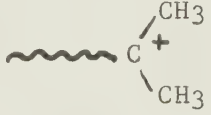
5.21) Les perchlorates avaient été préparés par échange d'ions, plusieurs fois recristallisés et enfin examinés par spectroscopie infrarouge.

5.22) La polymérisation peut se faire dans des conditions de siccité rigoureuses.

5.23) Il n'est pas possible de supposer que ce soit de l'acide perchlorique libre adsorbé sur le sel qui soit responsable de la polymérisation. Certains sels ont été déshydratés à 200°C sous des vides de l'ordre de  $10^{-6}$  mm de mercure. L'acide perchlorique bout à 39° sous 56 mm, l'eau à 40° sous 56 mm. L'acide perchlorique, étant d'autre part moins complexant que l'eau, aurait été éliminé comme l'eau s'il en avait préexisté ou s'il s'en était formé durant la déshydratation. Nous avons vérifié de plus par des expériences de thermogravimétrie que la température de déshydratation choisie était suffisamment éloignée de la température de décomposition commençante du perchlorate. Il faut encore remarquer que l'on n'a jamais pu obtenir de polyisobutène de masse moléculaire élevée avec un amorçage par l'acide perchlorique.

### 5.3) La polymérisation n'est pas cationique classique

5.31) La croissance du polymère se fait sur le catalyseur solide. On le constate s'il n'y a que peu ou pas d'agitation (cf. 4.3342422). Il ne s'agit donc pas d'une polymérisation dans laquelle intervient l'ionisation du sel dissous.

5.32) La croissance a lieu vraisemblablement du côté du métal, c'est à dire que l'extrémité  doit être à proximité du métal, car la nature de celui-ci a une influence capitale sur le rendement ou la masse moléculaire (cf. 5.304).

5.33) Le chlorure de tertibutyle et le chlorure de benzoyle ne sont pas des cocatalyseurs. Ces essais ont été faits en présence de perchlorate de magnésium.

5.34) L'eau est un inhibiteur. Le rendement décroît lorsque la concentration de celle-ci croît. Si l'on va au delà du dihydrate du perchlorate de magnésium la polymérisation ne se fait plus. Le cas des sels de Nickel et de cobalt est différent et sera examiné plus loin (cf. 5.52412). Smets (80) a fait la même constatation. Considérant la publication de Turton (19) qui a expérimenté avec le chlorure de magnésium, il n'est vraiment pas possible de conclure comme lui. Il a opéré dans des conditions ne garantissant pas assez, comme il le reconnaît, la siccité. D'autre part il a ajouté l'eau en l'incorporant au solvant, ce qui ne peut donner que des éléments non reproductibles.

5.35) Le point le plus important est celui de la copolymérisation. Smets (80) trouve que la composition d'un copolymère préparé en présence de  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$  est à peu près la même que celle du mélange des monomères (1 : 1) (styrolène, méthacrylate de méthyle). Mayo (69) a fait la même constatation pour des copolymères des mêmes monomères (avec les mêmes proportions (1 : 1) préparés en

présence de perchlorate de magnésium. Il en a conclu que la polymérisation est radicalaire. Bien que ces deux auteurs aient opéré dans des conditions légèrement différentes des nôtres leurs conclusions sont, cependant, intéressantes.

5.36) Un autre fait est aussi très important. D'habitude le degré de polymérisation ainsi que le rendement croissent quand la constante diélectrique croît, ce qui n'a pas lieu dans notre cas. Le chlorure d'éthyle est un inhibiteur pour la polymérisation de l'isobutène initiée par le perchlorate de magnésium. Cette inhibition décroît lorsque l'on utilise un monomère plus actif.

5.37) Dans le cas de la polymérisation cationique classique la présence de toluène crée des réactions de transfert. Dans notre cas il n'en est pas ainsi.

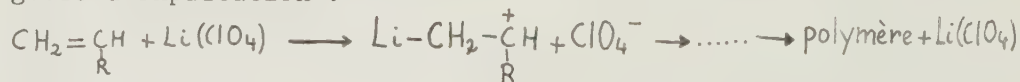
5.38) L'étude en fonction du cation a montré que l'activité catalytique n'allait pas de paire avec l'activité en tant que catalyseur Friedel-Craft (cf. § 4.3342 et § 5.5241).

Note Nous avons exclu les polymérisations faites dans les solvants nitrés. Il semble en effet, en considérant les résultats que le mécanisme soit alors différent. Nous y reviendrons par la suite (cf. § 5.6) Les arguments précités sont complétés par la discussion du paragraphe 5.52

#### 5.4) Examen des mécanismes proposés par d'autres auteurs

Il faut retenir que les résultats des différents auteurs ont été souvent obtenus dans des conditions différentes des nôtres.

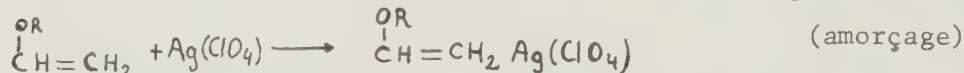
5.41) Russel B. Hodgdon (73) propose le mécanisme suivant sans guère d'explication :



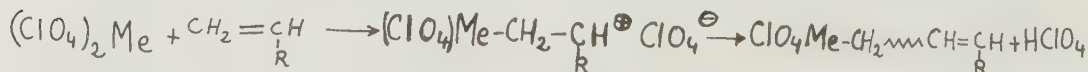
Il semble un peu simpliste en invoquant la dissociation de  $\text{LiClO}_4$

#### 5.42) Elley et Richards (71)

Ces auteurs proposent le mécanisme suivant sans explication :

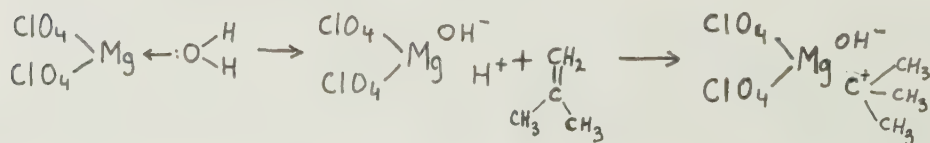


5.43) Solomon (75) donne le mécanisme suivant :



Ce mécanisme ne s'accorde pas à notre cas. (cf § 5.41). L'examen des bouts de chaîne dément cette interprétation. D'ailleurs Dimonie dans une publication récente (76) revient sur cette interprétation.

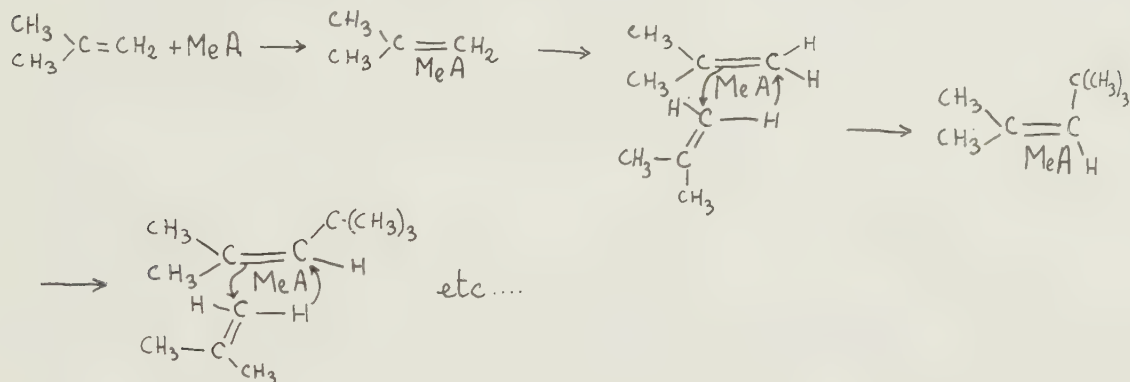
#### 5.44) Turton (19)



En dehors du fait que le polymère ne présente pas de bouts de chaîne C-OH, au paragraphe 5.3 nous avons énuméré les objections à un mécanisme cationique classique.

5.45) Smets (80)

Ce mécanisme est un des plus séduisants (voir § 2). Transposé au cas de l'isobutène il donne :



Il serait cependant, croyons nous, préférable de concevoir que le monomère est complexé sur le métal de la même façon que l'extrémité insaturée du polymère, tout le reste du mécanisme étant conservé cependant.

5.451) La migration du proton vinylique est difficile.

Il est possible qu'elle soit facilitée par la complexation du monomère avec le métal; mais, si cette migration semble possible à une température de 70°C, elle est beaucoup plus improbable à des températures descendant jusqu'à -60°C.

5.452) On ne comprend pas dans le cas de ce modèle

pourquoi la présence de diisobutylène bloque l'amorçage.

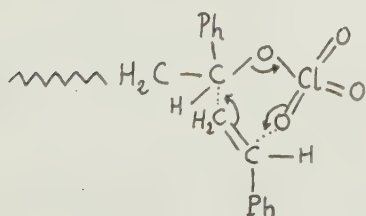
5.453) Enfin au § 4.34, nous avons vu que le polymère

était vraisemblablement cyclique. Ce modèle ci n'explique pas cette constatation.

Pour ces raisons nous n'avons pas cru devoir adopter ce mécanisme.

5.46) Gandini et P.H. Plesch (67)

Lors de l'étude de la polymérisation du styrolène en présence de l'acide perchlorique, Plesch et Gandini ont été amenés à étudier ce qu'ils ont appelé la polymérisation pseudocationique, en proposant le mécanisme suivant :



Ce mécanisme ne peut être retenu, car l'acide perchlorique ou le perchlorate de tertibutyle n'ont jamais conduit à la formation de polymères de masse moléculaire importante. Cependant il peut être intéressant, éventuellement de considérer

la complexation du monomère avec l'oxygène du perchlorate.

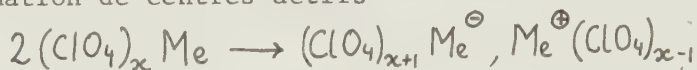
5.5)

### 5.51) Les deux mécanismes proposés

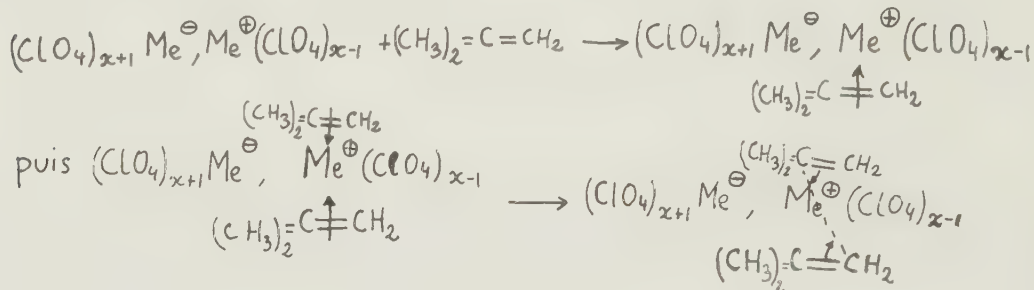
Nous proposons deux mécanismes qui paraissent vraisemblables et offrent l'avantage d'expliquer les phénomènes observés.

#### 5.511) Premier mécanisme

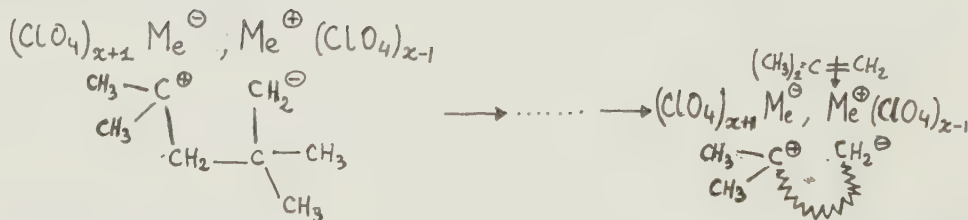
Formation de centres actifs



Puis complexation du monomère

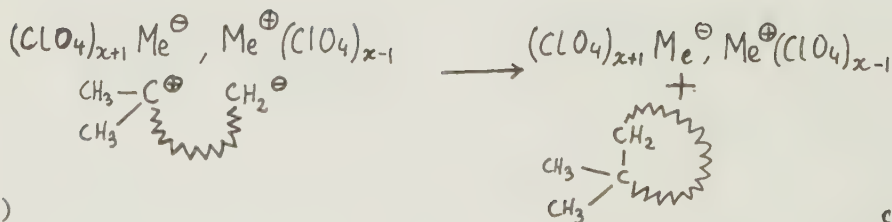


#### propagation

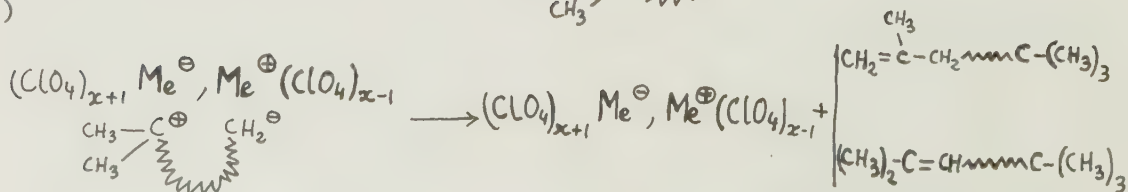


#### terminaison

1°)



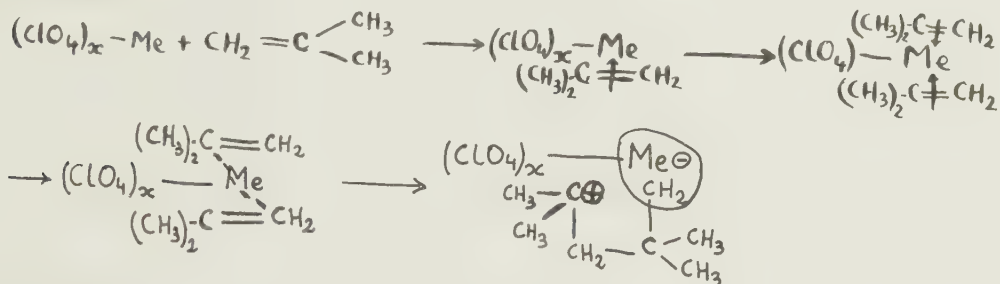
2°)



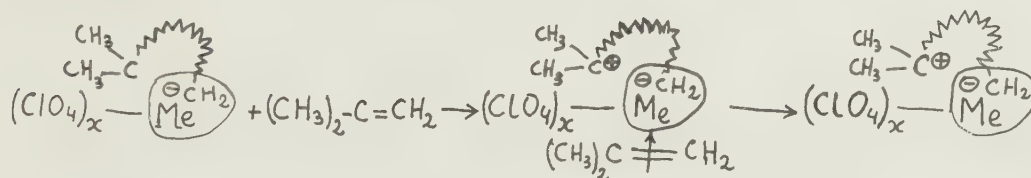
### 5.522) Deuxième mécanisme

Dans ce mécanisme l'extrémité inactive du polymère constitue avec le métal le contre ion de l'extrémité active

amorçage

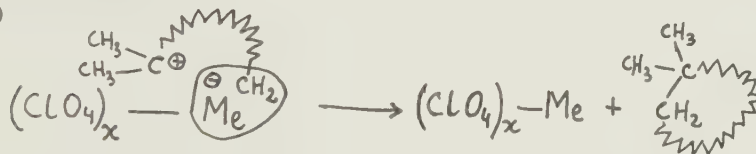


propagation

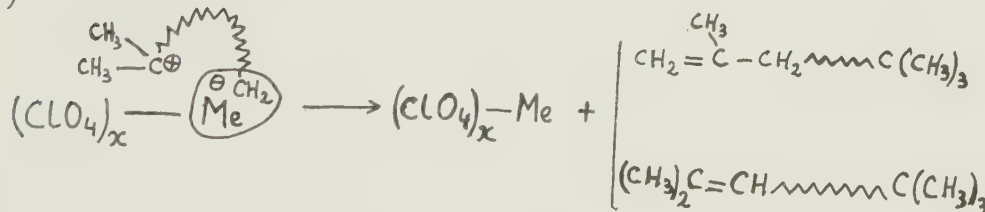


terminaison

1°)



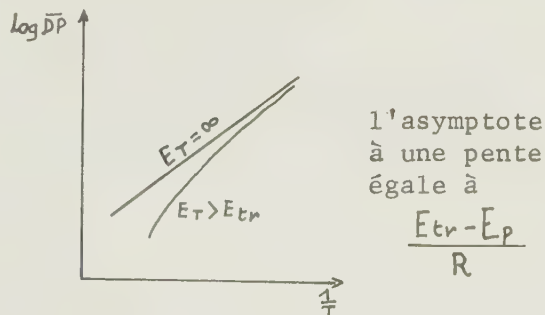
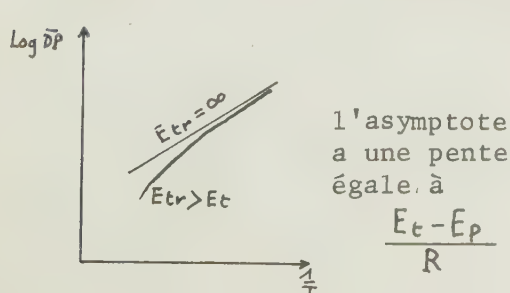
2°)



### 5.52) Confrontation avec l'expérience

#### 5.521) Température

Si l'on considère l'équation de Mayo, il ne peut y avoir de variation linéaire du logarithme de la masse moléculaire en fonction de l'inverse de la température que si l'énergie d'activation de la terminaison est égale à chacune des énergies d'activation de transfert, ou que l'une ou les autres sont nulles.



L'écart entre l'asymptote et la courbe est d'autant plus faible que  $|E_{tr} - E_t|$  est plus fort, avec une discontinuité pour  $E_{tr} = E_t$ . Théoriquement si l'équation de Mayo s'applique, la pente de la courbe doit tendre exponentiellement vers celle de l'asymptote.

Dans le chlorure de méthylène, nous avons trouvé une droite qui, d'ailleurs, a exactement la même pente que la courbe correspondante trouvée par Turton (19) pour  $MgCl_2$  dans un solvant différent, l'heptane.

Vu les considérations précédentes et les résultats de la spectroscopie infrarouge (absence de liaison C-Cl) on peut penser qu'il n'y a pas de réaction de transfert dans le domaine considéré.

En fait avec les modèles proposés (voir § 5.51), la distinction entre transfert au catalyseur et terminaison n'a pas de sens.

Par ailleurs l'examen de la courbe du rendement en fonction de la température montre que la réaction a une énergie d'activation de polymérisation élevée, accompagnée d'une énergie d'activation d'amorçage également forte, ce qui explique la forte décroissance constatée du rendement et cadre parfaitement avec les modèles proposés.

Les masses moléculaires plus élevées que celle que l'on peut obtenir (à température égale) par des polymérisations classiques et la valeur de la pente de la droite  $[\text{Log } \overline{DP} = f(\frac{1}{T})]$ , qui est supérieure à celle que l'on trouve dans ces polymérisations classiques, imposent un  $E_t$  élevé, ce qui implique un  $E_a$  (amorçage) relativement fort. On a en effet  $E_t \approx E_a + \Delta H$ , puisque l'amorceur est un catalyseur vrai, non consommé ( $-\Delta H$  est l'enthalpie de formation du complexe).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux que donnent les mécanismes proposés. La propagation exige un réarrangement à chaque étape. L'amorçage n'est pas une réaction sur un ion, mais une complexation. Sur le plan énergétique s'y ajoute la difficulté stérique, due au nombre d'atomes de carbone, au début de la formation du cycle. Du point de vue de la terminaison (ou du transfert ?), l'échange entre la chaîne en croissance et une molécule de monomère est beaucoup moins probable que dans le cas § 5.45; ceci correspond à l'observation.

Si l'on porte le logarithme du rapport du rendement à la masse moléculaire en fonction de la température, on obtient une droite.

Le rapport  $\frac{R_t}{\overline{M}}$  est proportionnel au nombre de chaînes. La relation peut s'écrire  $\frac{R_t}{\overline{M}} = A e^{+BT}$   $B > 0$ . Mais il ne nous a pas été possible de l'interpréter.

## 5.522) Solvants (sauf les solvants nitrés)

### 5.5221) Faits expérimentaux

On peut distinguer deux comportements : un comportement inhibiteur et un comportement de cocatalyseur.

L'heptane a été pris comme référence chaque fois que cela était possible.

#### 5.52211) Comportement inhibiteur

Cinq solvants ont ce comportement, le diisobutylène, l'acétate de butyle, le nitrométhane et deux autres, le chlorure d'éthyle et le toluène. Ces deux derniers ont été en mélanges avec l'heptane, et le nitrométhane en mélange avec le chlorure de méthylène pour des raisons de miscibilité.

#### 5.52212) Comportement de type cocatalytique

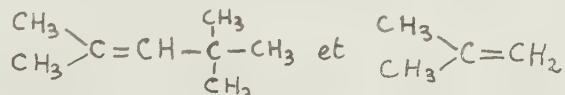
La polymérisation a été étudiée dans le chlorure de méthylène, ou en mélange avec l'heptane. On s'aperçoit que l'augmentation du rendement et la diminution de la masse moléculaire ne sont absolument pas linéaires, si on les porte en fonction de la composition du mélange des solvants.

Le comportement du chloroforme semble très proche de celui du chlorure de méthylène.

#### 5.5222) Interprétation

##### 5.52221) Diisobutylène

L'activité inhibitrice peut être attribuée à la symétrie de la double liaison du diisobutylène. Elle est certainement moins polarisée et plus basique (au sens de Lewis) que celle du monomère. Ainsi le réarrangement doit être beaucoup plus difficile, alors que sa fixation sur le catalyseur se fait préférentiellement.



La différence de structure entre le diisobutylène et le dimère fixé sur le catalyseur apparait. Le mécanisme que nous proposons interprète cette différence, alors que le mécanisme § 5.45 ne permet pas cette différenciation.

##### 5.52222) Acétate de butyle

Ce solvant présente un site carbonyle très basique qui inter-agit fortement avec le métal, ce qui assure d'ailleurs la solubilité du perchlorate de magnésium dans ce solvant. Le monomère ne peut plus déplacer la molécule de solvant.

##### 5.52223) Nitrométhane

Nous avons essayé de préparer des polymères dans des mélanges de nitrométhane et de chlorure de méthylène. Cette étude nous a prouvé une activité inhibitrice très intense. L'interprétation est la même qu'en 5.5222 (cf. aussi § 5.6)

##### 5.52224) Toluène

Dans ce cas c'est la basicité (sens de Lewis) du noyau aromatique qui a le même effet que dans le cas précédent. D'après P. Sigwalt (95) le toluène est un peu moins basique que l'isobutène. Ainsi, cette action étant moins intense que dans les cas précédents, nous obtenons un peu de polymère. La masse moléculaire est du même ordre de grandeur que dans l'heptane. Il n'y a donc pas de transfert. Remarquons que des complexes stables entre le benzène et des sels d'argent ont été isolés (Smets (80)). Mark M. Jones donne des résultats encore plus convaincants dans son livre (p. 136) (90).

### 5.52225) Chlorure d'éthyle

Notre conclusion dans ce cas est la même que pour les précédents.

Le site basique est ici le chlore.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2 \rightarrow \ddot{\text{Cl}}:$  On pourra à ce propos consulter § 5.523 où d'autres faits qui viennent confirmer cette hypothèse sont rapportés.

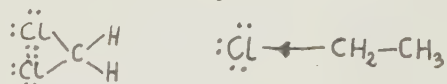
### 5.52226) Chlorure de méthylène

L'étude cinétique n'est pas possible dans ce cas. Divers recouplements montrent qu'il n'y a pas de transfert. Il pourrait s'en produire dans le chlorure de méthylène de la façon suivante



Nous avons vérifié par spectroscopie infrarouge qu'il n'y a pas de liaison C-Cl. En effet, si nous comparons les résultats obtenus avec l'heptane et le chlorure de méthylène, nous constatons, que le nombre de chaîne est quatre fois plus grand dans le second cas que dans le premier. Si la différence est due uniquement au transfert, donc le nombre de sites actifs sur l'amorceur est identique dans les deux cas, alors les chaînes correspondant à cette différence, c'est-à-dire les trois quart, devraient porter des atomes de chlore. Le nombre moyen d'atomes de chlore par macromolécule serait de 1,5. Le nombre de liaisons chlore-carbone, dont le coefficient d'absorption est du même ordre de grandeur que celui des doubles liaisons ( $890 \text{ cm}^{-1}$ ), serait supérieur au nombre de doubles liaisons (une) présentes dans un polymère de même masse moléculaire. Ceci démontre l'absence d'incorporation de solvant et se trouve conforme au modèle proposé.

Les atomes de chlore du chlorure de méthylène sont moins basiques que celui du chlorure d'éthyle.



Supposons que les molécules d'isobutène puissent remplacer celle de chlorure de méthylène : Cette réaction de substitution aura une énergie d'activation moindre que si le monomère était complexé directement et la réaction d'amorçage sera donc facilitée. Avec certains monomères moins actifs que l'isobutène, le chlorure de méthylène devient un inhibiteur (cf. § 5.523)

Il est difficile d'interpréter l'influence du solvant sur la vitesse de polymérisation. Cependant, il n'est pas impossible que cette vitesse soit plus élevée dans un milieu à forte constante diélectrique.

La réaction de terminaison, inverse de celle de l'amorçage, est aussi facilitée. Ceci expliquerait les masses moléculaires plus faibles que dans l'heptane.

### 5.52227) Chloroforme

Son comportement est tout à fait analogue.

### 5.523) Monomères et solvants

#### 5.5231) Faits expérimentaux

Il convient tout d'abord de se reporter au § 5.11. Comparons les résultats obtenus pour cinq monomères : le paraméthoxystyrolène, l'anéthole, l'isobutène, le sulfure de propylène et le chloro 2 styrolène. En les classant dans l'ordre de réactivité donné par Plesch (62) on a le tableau suivant :

|                      |         |
|----------------------|---------|
| paraméthoxystyrolène | 100     |
| anéthole             | 8       |
| isobutène            | 4       |
| sulfure de propylène | -       |
| o. chlorostyrolène   | 0,6-0,2 |

Il n'est pas donné de chiffres pour le sulfure de propylène, mais il doit se placer entre l'isobutène et l'orthochlorostyrolène. Les solvants faisant l'objet de cette étude sont l'heptane, le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthyle.

Les comparaisons de rendement se feront horizontalement sur le tableau pour chaque monomère.

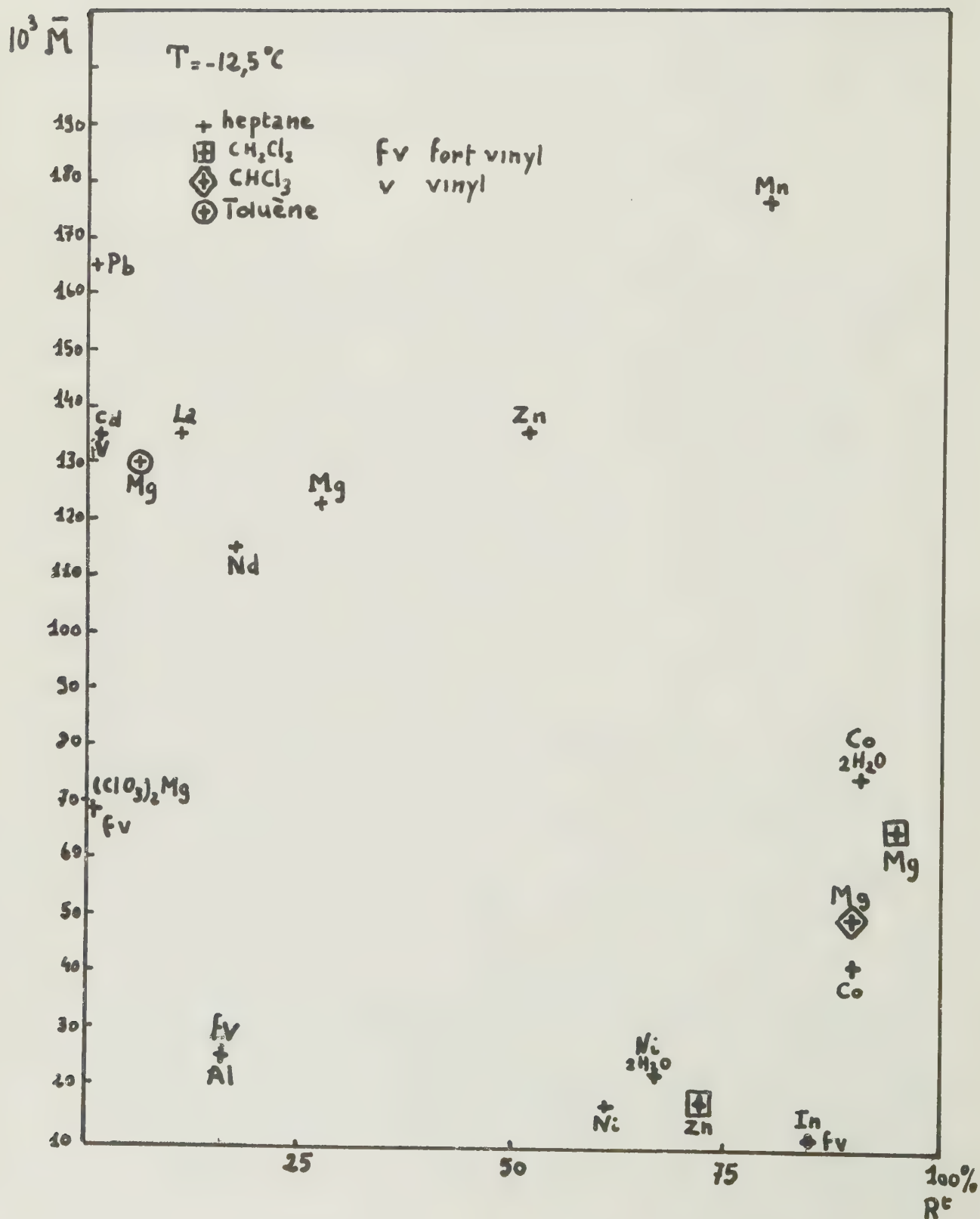
| Monomères            | Heptane | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl |
|----------------------|---------|---------------------------------|----------------------------------|
| p. méthoxystyrolène  | 6,6 %   | 100 %                           | 100 %                            |
| anéthole             | * -     | ** 100                          | ** 15                            |
| isobutène            | 27 %    | 95 %                            | -                                |
| sulfure de propylène | +       | -                               | -                                |
| o. chlorostyrolène   | -       | -                               | -                                |

\*\* Certains résultats sont donnés en indices.

\* L'anéthole n'est pas soluble à -12,5°C dans l'heptane. Nous n'avons pas de résultat numérique à température plus élevée, mais des expériences qualitatives ont montré que l'anéthole se polymérisait dans l'heptane.

#### 5.5232) Interprétation

Dans le cas du paraméthoxystyrolène, la basicité de la double liaison est telle que le monomère peut remplacer le chlorure d'éthyle, et les rendements vont en croissant de l'heptane au chlorure d'éthyle. Pour l'anéthole, moins réactif, le rendement est beaucoup plus faible dans le chlorure d'éthyle que dans le chlorure de méthylène. Pour l'isobutène, la polymérisation n'a pas lieu dans le chlorure d'éthyle. Pour le sulfure de propylène, elle n'a lieu que dans l'heptane, ou en masse, et pour l'orthochlorostyrolène dans aucun des solvants précités, ni en masse.



## 5.524) Catalyseurs

### 5.5241) Cations

#### 5.52411) Evolution des résultats en fonction du cation

Pour cette étude a été reprise la classification de Schwarzenbach dont Ringbom donne un aperçu dans son livre (88).

Pour effectuer une discussion de façon approfondie, il faudrait, dans chaque cas, connaître le nombre de molécules coordonnées avec un atome métallique.

#### 5.524111) Cations à configuration de gaz noble

Les phénomènes de complexation électrostatique prédominent et ce sont surtout, la polarisabilité du complexant, le rayon et la charge de l'ion métallique; qui interviennent. Effectivement dans le groupe  $I_A$ , nous trouvons une activité nulle sauf pour le lithium, à cause de sa taille. Dans le groupe  $II_A$ , le magnésium est assez actif, le calcium l'est très peu et le baryum pas du tout. Nos résultats confirment ce que l'on pouvait prévoir à partir, des mécanismes que nous avons proposé, et, de la théorie de Schwarzenbach.

#### 5.524112) Cations à sous couche d complète

Les métaux typiques de ce groupe sont Cu (I), Ag (I), Au (I). Pour Zn, Cd, Hg (II), on devrait s'attendre à un comportement analogue à celui des métaux précédents : c'est en partie vrai pour Cd et Hg (II). Pour Ca et In (III) la ressemblance est encore moins marquée que pour la série II B.

Les ions du groupe  $I_B$  sont très déformables et les liaisons de leurs complexes sont essentiellement covalentes. Les électrons des liaisons sont apportés par les produits coordonnés. La tendance à la formation des complexes est donc entièrement différente de celle des ions du § 5.524111. Les facteurs prédominants ne sont plus le rayon et la charge de l'ion métallique, mais la différence d'électronégativité entre l'ion métallique et l'atome donneur.

Avec le perchlorate d'argent nous n'observons pas de polymérisation, ce qui, selon la théorie précédemment exposée semble normal. On pourrait de même interpréter ainsi la différence d'action entre le zinc et le cadmium. Ces deux métaux seront traités plus en détail dans le paragraphe suivant.

#### 5.524113) Métaux de transition à sous couche incomplète

Pour ces métaux, on observe les deux tendances décrites aux § 5.524111 et § 5.524112. Pour notre étude, on peut soit prendre la série d'Irving et Williams (91), ou bien, mieux encore, la classification d'Ahrland (92). Il a divisé les éléments en deux groupes : ceux qui fixent l'ion  $I^-$  avant  $F^-$  et ceux qui forment des complexes dont la stabilité varie de la façon suivante,  $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$ . Le premier groupe correspond aux métaux du type 5.524112 et les seconds à ceux des groupes  $I_A$  ou  $II_A$ .

La classification d'Ahrland (92) est la suivante :

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |                                                             |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------------------------------------------------------------|
| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | ceux qui sont dans<br>le triangle sont du<br>type 5.524112. |
| Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb |                                                             |
| W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi |                                                             |

Bien entendu, les frontières exactes peuvent varier suivant le critère. La frontière de gauche est la moins bien définie, celle de droite par contre l'est mieux.

La frontière passe entre zinc et cadmium. Ceci explique les différences considérables que nous avons trouvés, au point de vue de l'activité catalytique, entre ces deux métaux. Dans le cas du cadmium la propagation devient difficile. Pour ce qui est de la série Mn Co Ni, on note une décroissance de l'activité surtout au point de vue masse moléculaire entre Mn et Co; puis entre Co et Ni au point de vue tant masse moléculaire que rendement. La propagation et peut être aussi l'amorçage deviennent de plus en plus difficiles. Il apparaît que cette classification correspond bien aux activités catalytiques observées. Cela confirme les mécanismes cationiques par complexation présentement avancés.

#### 5.524114) Cas du groupe III<sub>B</sub> et III<sub>A</sub>

Pour l'aluminium et l'indium nous obtenons des résultats tout à fait imprévus qui correspondraient plutôt à ceux d'une polymérisation cationique classique. Il est à remarquer aussi que ce sont les deux seuls perchlorates qui n'aient pas été préparés par déshydratation directe et que ces métaux sont accepteurs d'un seul doublet (cf. § 5.5251).

Dans le groupe III<sub>A</sub> on observe des différences entre le perchlorate de néodyme et celui de lanthane. On sait que les lanthanides sont répartis en deux groupes, ceux qui ont huit électrons sur la sous couche et ceux qui en ont neuf. Les différences de comportement minimales, il faut le remarquer, sont peut être dues à l'appartenance de ces deux métaux chacun à un groupe différent.

#### 5.52412) Influence de la solvation du métal par l'eau

Nous avons fait des expériences avec les dihydrates des perchlorates de trois métaux, Mg, Ni, Co. Nous n'insisterons pas sur le cas du magnésium pour lequel nous n'avons fait aucune expérience quantitative. Nous pouvons dire cependant que la polymérisation s'effectue beaucoup plus lentement qu'en présence de sel anhydre.

Pour les perchlorates de cobalt et de nickel dihydratés nous avons décelé une activité un peu supérieure, tant au point de vue masse moléculaire que rendement, à celle des sels anhydres. Cela peut provenir du fait que ces métaux étant très près de la frontière d'Ahrland, l'occupation des niveaux d'énergie les plus élevés par l'eau, conduit à une complexation moins covalente sur les niveaux suivants. En d'autres termes les atomes métalliques déjà solvatés par deux molécules d'eau deviennent moins polarisables et les liaisons dans leurs complexes perdent un peu de leur covalence. (Cf. § 5.5252).

Nous n'avons pas de données calorimétriques sur les chaleurs d'hydratation de ces deux produits. On trouvera ci-dessous ces valeurs pour les alcalino-terreux (Stewart R.D. (93) )

| Sels                      | $\Delta H$ kcal/mole |
|---------------------------|----------------------|
| $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ | 13,509               |
| $Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 24,724               |
| $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 32,708               |
| $Sr(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ | 9,5                  |
| $Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 13,2                 |
| $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | 8,63                 |

On constate une différence d'énergie de solvation notable entre les différents niveaux.

#### 5.5242) Anions

Il est difficile d'avoir une opinion précise sur l'influence de l'anion, étant donné le faible nombre d'anions que nous avons pu examiner :  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$  et  $Cl^-$  (essayé par Turton (19) ). Il est remarquable de constater, que l'anion, qui donne les meilleurs résultats, est  $ClO_4^-$ , c'est-à-dire l'anion qui complexe le moins les sites électrophiles.

Signalons, que le chlorate de magnésium conduit à la formation d'un polymère riche en doubles liaisons terminales, et que, pour un même métal, l'influence d'un solvant ne sera pas la même sur deux sels différents, par exemple : le perchlorate de magnésium est inactif en présence de chlorure d'éthyle, alors que le chlorure de magnésium est actif en présence de ce solvant.

#### 5.5243) Existe-t-il une relation entre masse moléculaire et rendement

En traçant la courbe de variation des masses moléculaires en fonction des rendements des réactions de polymérisation, étudiées à  $-12^\circ C$ , les autres variables étant la nature du solvant et celle du métal, il est surprenant de constater une certaine corrélation, d'ailleurs inexpiquée.

#### 5.525) Les terminaisons

Le problème a déjà été exposé au § 4.34.

Dans le graphique décrit ci-dessus (§ 5.5243) nous avons mentionné "forte teneur vinylique" à côté de certains points, correspondant aux polymères préparés avec les perchlorates d'aluminium, d'indium

de cadmium et le chlorate de magnésium. On remarquera que ces points ne se placent pas dans les deux ensembles de points.

Pour chaque polymère, nous avons calculé la fréquence des terminaisons vinyliques en prenant arbitrairement un polymère pour référence. Ce polymère, obtenu avec le chlorure de méthylène comme solvant et le perchlorate de magnésium comme amorceur, a été choisi pour sa masse moléculaire comprise entre les autres. Dans certains cas la mesure étant imprécise nous avons indiqué des valeurs encadrantes.

| Catalyseur                                            | Solvant                  | Teneur en doubles liaisons terminales = X |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|
| $(\text{ClO}_4)_3\text{Al}$                           | Heptane                  | $X > 5$                                   |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$                           | Heptane                  | $0,68 < X < 1,35$                         |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$                           | Heptane                  | $X > 5,8$                                 |
| $(\text{ClO}_3)_2\text{Mg}$                           | En masse                 | $X > 5$                                   |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$                           | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $X = 1$                                   |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$                           | $\text{CHCl}_3$          | $0,8 < X < 1,2$                           |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Zn}$                           | Heptane                  | $0,8 < X < 1,3$                           |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Zn}$                           | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $X = 1,05$                                |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$                           | Heptane                  | $X = 0,66$                                |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |                          | $X = 1,06$                                |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$                           | Heptane                  | $X = 0,81$                                |
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |                          | $X = 1,38$                                |

Température de polymérisation  $-12,5^\circ\text{C}$ .

#### 5.5251) Polymères à forte teneur vinylique

Les polymères préparés en présence de perchlorate d'aluminium ou d'indium ont une teneur en double liaisons terminales beaucoup plus forte que les autres.

Ces deux métaux ne sont accepteurs que d'un seul doublet (cf. 5.524114) sur la couche p. Ceci laisserait penser qu'avec ces deux amorceurs le mécanisme de polymérisation est plus proche du type cationique classique qu'avec les autres. Si ce raisonnement est convenable, il peut faire concevoir que le point relatif au perchlorate d'aluminium dans l'heptane tombe sur la droite  $\text{Log } \overline{\text{DP}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  donnée par

Kennedy pour la polymérisation de l'isobutène dans le pentane, catalysée avec le chlorure d'aluminium.

Le polymère préparé avec le cadmium présente aussi une forte teneur en double liaisons. Ce fait est intéressant, vu que le cadmium, dans la classification d'Ahrland, se trouve parmi les métaux formant des complexes covalents.

#### 5.5252) Cobalt et Nickel

Les polymères préparés en présence de perchlorate de cobalt ou de nickel anhydre ont une teneur en double liaisons faible (0,81 et 0,66 respectivement). On remarquera que la teneur croît du nickel au cobalt. Ce fait est à rapprocher de notre interprétation du paragraphe 5.52412.

Si les polymères ont été préparés en présence des dihydrates, la teneur croît, pour atteindre les valeurs obtenues avec les autres perchlorates, ce qui semble confirmer notre interprétation précédente sur l'influence de l'eau dans ces deux cas (cf. § 5.52412).

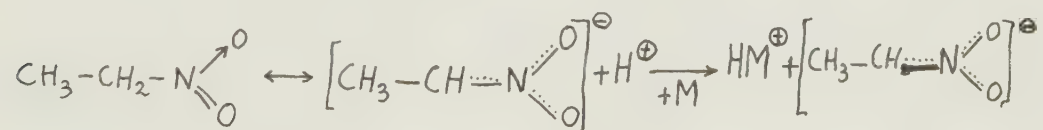
#### 5.6) Solvants nitrés

Les solvants nitrés n'ont pu être examinés en même temps que les autres, car on peut présumer que le mécanisme de polymérisation dans ces solvants est très différent.

Des monomères, peu actifs, non polymérisables dans les solvants étudiés ci-dessus se polymérisent dans les solvants nitrés (styrène,  $\alpha$  méthylstyrène, o. chlorostyrène). Par contre ces solvants se comportent en inhibiteurs vis à vis de l'isobutène. Lors de polymérisations, nous avons observé parfois la formation de produits colorés, destructibles par l'alcool méthylique.

D'autre part, il est bien connu que ces solvants libèrent facilement des protons et sont de manière générale, acides.

Solomon (94) propose un mécanisme pour l'amorçage de la polymérisation de la vinyl-carbazole par du nitroéthane.



L'acidité serait encore exaltée en présence de perchlorate de magnésium qui complexerait la fonction Nitro ( voir § 2 (76) ).

## 6) Conclusion

Nous avons mis en évidence une famille nouvelle de catalyseurs, formée de perchlorates, des chlorates ou des nitrates métalliques. Ils sont capables d'amorcer la polymérisation de monomères qui se polymérisent habituellement cationiquement.

Nous proposons deux mécanismes qui expliquent les résultats expérimentaux obtenus. Ils ne sont pas du type de ceux que l'on envisage dans le cas des polymérisations cationiques habituelles et suppose une complexation du monomère et du catalyseur. L'activité de ces catalyseurs a été constatée sur un grand nombre de monomères.

Nous avons comparé l'action de perchlorates de différents métaux. Les perchlorates des métaux très électropositifs sont inactifs à cause de leur faible pouvoir complexant. Ceux des métaux à sous couche d complète, ou de ce type, (cf. § 5.524112 et 5.524113) sont inactifs à cause de leur tendance à former des complexes covalents. Enfin les perchlorates des métaux les plus électronégatifs, mais le mécanisme de terminaison est préférentiellement du type cationique classique et le polymère porte des doubles liaisons en bout de chaîne. Dans les autres cas étudiés le polymère est en grande partie cyclique.

L'interprétation de l'influence de l'anion, requerrait des recherches supplémentaires.

Le solvant joue un rôle déterminant. La basicité (au sens de Lewis) de certains de ses groupements atomiques joue un rôle capital, dans la mesure où il entre en compétition avec le monomère pour solvater le catalyseur. On voit l'importance primordiale de la basicité du site actif du monomère (double liaison dans le cas des monomères vinyliques, hétéroatome dans le cas des éthers ou sulfures cycliques). Ainsi, suivant la basicité relative du monomère et du solvant, on constate des phénomènes, soit d'inhibition, soit analogue à une cocatalyse due au solvant.

L'hétérogénéité du système ne nous a pas permis d'entreprendre l'étude cinétique de ces polymérisations.

Ces nouveaux catalyseurs sont intéressants parce que, dans les mêmes conditions de température, ils permettent d'obtenir des polyisobutènes de masse moléculaire supérieure à celle des polymères obtenus par les voies habituelles.

-----

- (1) THOMAS, SPARKS, FROLICH, MUELLER-CUNRADI. *Jacs* 62 276 (1940)
- (2) P.H. PLESCH *J. Chem. Soc.* 543 (1950)
- (3) A.G. EVANS et G.W. MEADOWS. *Trans. Faraday Soc.* 46 327 (1950)
- (4) P.H. PLESCH, thèse Manchester (1946)
- (5) A.G. EVANS, D. HOLDEN, P.H. PLESCH, M. POLANYI et col.  
nature 157 102 (1946)
- (6) A.G. EVANS, G.W. MEADOWS, M. POLANYI, *Nature* 159 94 (1946)
- (7) A.G. EVANS, M.A. WEINBERGER, nature 159 437 (1947)
- (8) A.G. EVANS, G.W. MEADOWS et M. POLANYI, nature 160 869 (1947)
- (9) A.G. EVANS, M. POLANYI, *J. Chem. Soc.* 252 (1947)
- (10) P.H. PLESCH, M. POLANYI, H.A. SCKIMMER, *J. Chem. Soc.* 257 (1947)
- (11) A.G. EVANS, G.W. MEADOWS, *J. Polymer Sci* 4 359 (1949)
- (12) A.G. EVANS, G.W. MEADOWS, *trans Faraday Soc.* 46 327 (1950)
- (13) M.I. VINNIK, G.B. MANELIS, G.V. EPPLÉ et N.M. CHERKOV *Doklady Akad  
Nauk USSR* 119 98 (1958)
- (14) O. WICHTERLE, K. KOLENSKY, M. MAREK, *Chem. Listy* 52 1049 (1958)
- (15) O. WICHTERLE, M. MAREK et J. TREKOVAL. *International Symposium  
on Macromolecules. Wiesbaden 1959*
- (16) O. WICHTERLE, M. MAREK, J. TREKOVAL. *International Symposium  
on Macromolecules. Moscou (1960)*
- (17) Brevet CZECH 100,471 15 Août 1961, MIROSLAV MAREK, JIRI TREKOVAL,  
OTO WICHTERLE
- (18) IMANISHI, YAMAMOTO, HIGASHIMURA, J.P. KENNEDY, S. OKAMURA *J. Macromol.  
Sci Part A* 1 (5) 877-90 (1967)
- (19) K.S.B. ADDECOTT, L. MAYOR, C.N. TURTON. *European polymer Journal* 13  
601-617 (1967)
- (20) Brevet Esso, Br.1,091,083 ( Cl c ol b ) 15 Nov. 1967, C.N. TURTON
- (21) R.M. THOMAS, W.J. SPARKS, P.K. FROLICH, M. OTTO et MUELLER-CUNRADI  
*J. Am. Chem. Soc.* 62 276 (1940)
- (22) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, *Advances in Chemistry* 34, 111, (1962)
- (23) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, *J. Polymer Sci* 55, 311, (1961)
- (24) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, *J. Polymer Sci* 46 481 (1960)
- (25) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, *J. P. S* 49 189 (1961)
- (26) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, *J. P. S*, 46 223 (1960)
- (27) J.P. KENNEDY, I. KIRSENBAUM, THOMAS, *Am Chem Soc, Div Polymer Chem,  
Preprints* 3 (1) 145-51 (1962)
- (28) J.P. KENNEDY, I. KIRSENBAUM, THOMAS, D. C. MURRAY, *J. P. S  
Pont A* 1 331-46
- (29) J.P. KENNEDY et F.P. BALDWIN, *Polymer* 6 (5) 237-41 (1965)
- (30) J.P. KENNEDY et S. BANK, R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci Chem I* (6)  
961-75 (1967)
- (31) J.P. KENNEDY et R.G. SQUIRES, *Am. Chem. Soc, Div. Polym. Chem.  
Preprints* 8 (1) 460-8 (1967)
- (32) J.P. KENNEDY et R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci Part A-1* (5)  
805-29 (1967)
- (33) J.P. KENNEDY et R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci, Part A-1* (5)  
847-60 (1967)
- (34) J.P. KENNEDY et R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci, Part A* 1 (5)  
861-75 (1967)
- (35) J.P. KENNEDY et S. BANK, R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci, Chem 1-* (6)  
977-93 (1967)
- (36) J.P. KENNEDY et R.G. SQUIRES, *J. Macromol Sci, Chem 1* (6) 995-1004 (1967)

- (37) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, J. Polymer Sci 45 229 (1960)
- (38) J.P. KENNEDY et R.M. THOMAS, Advances in Chemistry 34 111 (1962)
- (39) Z. ZLAMAL, J. AMBROZ et L. AMBROZ, Chemicke Listy 49 1606 (1955)
- (40) Z. ZLAMAL, L. AMBROZ, K. VESELY, J. Polymer Sci 24 285 (1957)
- (41) K. VESELY, Journ. Polymer Sci 30 375 (1958)
- (42) L. AMBROZ, Z. ZLAMAL, J. Polym. Sci 30 381 (1958)
- (43) L. AMBROZ, Z. ZLAMAL, J. Polym. Sci 29 595 (1958)
- (44) Z. ZLAMAL, Symp. on Macromol Wiesbaden III A 14 (1959)
- (45) Z. ZLAMAL et A. KAZDA, Symp. on Macromol Moscou (1960)
- (46) Z. ZLAMAL et A. KAZDA, J. Polym. Sci pt A 1 (10) 3199-207 (1963)
- (47) Z. ZLAMAL et A. KAZDA, J. Polym. Sci pt A 1 4 (7) 1783-90 (1966)
- (48) BEARD, P.H. PLESCH, RUTHERFORD, J. Chem. 2566 (1964)
- (49) R.G.W. NORRISH et K.E. RUSSELL Nature 160 543 (1947)
- (50) R.G.W. NORRISH et K.E. RUSSELL, Trans. Faraday Soc 48 91 (1952)
- (51) K.E. RUSSELL Livre p. 114 et 117
- (52) R.H. BIDDULPH et P.H. PLESCH, J. Chem. Soc 3913 (1960)
- (53) Y. IMANISHI, T. HIGASHIMURA, S. OKAMURA, Chem. High Polymer  
Japon 18 333, (1961)
- (54) P.H. PLESCH et M.Sr. C. FLETT, J. Chem. Soc 3355 (1952)
- (55) J. PENFORD et P.H. PLESCH, Proc. Chem. Soc 311 (1961)
- (56) W.R. LONGWORTH, P.H. PLESCH, et P.P. RUTHERFORD, Proc. Chem. Soc  
68 (1960)
- (57) W.R. LONGWORTH, P.H. PLESCH, et P.P. RUTHERFORD, Doklady, Akad. Nauk  
USSR 127 97 (1959)
- (58) P.H. PLESCH, Nature 160 868 (1947)
- (59) R.H. BIDDULPH, P.H. PLESCH, P.P. RUTHERFORD, Symp on Macromol  
Wiesbaden III A 10 (1959)
- (60) R.H. BIDDULPH, P.H. PLESCH, Chem and Ind 1482 (1959)
- (61) R.H. BIDDULPH, P.H. PLESCH et P.P. RUTHERFORD, J. Chem. Soc (1965)  
275-94
- (62) The chemistry of cationic polymerisation, PLESCH, Pergamon press  
(1963)
- (63) Y. IMANISHI, T. HIGASHIMURA et S. OKAMURA, Chem high polymers  
(Japon) 18 333 (1961)
- (64) P. SIGWALT, H. CHERADAME, Int. Symp on Macromol Chem Tokyo (1966)
- (65) H. CHERADAME, P. SIGWALT, Comptes rendus 259 4273 (1964)
- (66) H. CHERADAME, P. SIGWALT, Comptes rendus 260 159 (1965)
- (67) A. GANDINI et P.H. PLESCH, Journ. of the chem Soc 4826 (1965)
- (68) H.S. LILEY et G.L. FORSTER, Nature 160 131 (1947)
- (69) CHEVES WALLINE, Emorène R. BRIGGS, William CUMMINGS et Frank MAYO  
J. of amer. Chem Soc 72 48 (1950)
- (70) Alan. W. RICHARDS, Trans of Farad Soc 45 436 (1949)
- (71) D.D. ELEY et A.W. RICHARDS, Trans of Farad Soc 45 436 (1949)
- (72) S. TAZUKE, K. NAKAGAWA, S. OKAMURA, Polym Letters 3 923. 6 (1965)
- (73) R.B. HODGDON, J. of Polym Sci 47 259 - 69 (1960)
- (74) LOSEV, ZAKHAROVA, Dokl Akad Nauk SSSR 116 609 (1957)
- (75) O.F. SOLOMON et M. DIMONIE, J. of Polym Sci part n°4 964 - 76 (1963)
- (76) O.F. SOLOMON, N. COBIANU, D.S. VASILESCU, C. BOGHINA, Polym Letters  
6 551 - 58 (1968)
- (77) D.C. PEPPER, P.J. REILLY, J. P. S. 58 638 - 47 (1962)
- (78) A. GANDINI, P.H. PLESCH, Blym Letters 3 127 - 9 (1965)
- (79) A. GANDINI, P.H. PLESCH, European Polymer Journal 4 55 - 74 (1968)
- (80) J.P. HERMANS et G. SMETS, J. P. S. part A 3 3175 - 89 (1965)
- (81) H.L. Mc MURRY et V. THORNTON, Analytical chem 24 (2) 318 (1952)

- (82) A.A. BERLIN, Vysokomol soyed 8 n° 8 1336 - 41 (1966)
- (83) J.G. ACERETE et R. USON LACAL, Rev Acad Cienc exact fis. quim. y  
nat. Zaragoza 9 117 (1954)
- (84) F. PETRU et F. KUTEK, Z Chem 4 (1) 33 - 34 (1964)
- (85) E. WILKE-DOERFURT et O. SCHLIEPHAKE. Z anorg. u . allg. chem.  
170 p. 129 (1928)
- (86) M.H. WILLARD et J.L. KASSNER. J. Am. Chem. Soc. 52 2391 (1930)
- (87) M.S. KOZYREVA Optika i Spektroskopiia VI (4) 303 (1959)
- (88) RINGBOM Les complexes en chimie analytique Dunod (1967)
- (89) SCHWARZENBACH G. Experientia Suppl. 5 162 (1956)
- (90) Mark M. Jones, Ligand Reactivity and Catalysis. Academic  
Press (1968)
- (91) H. IRVING, R.J.P. WILLIAMS. J. Chem. Soc. 3192 (1953)
- (92) S. AHRLAND. Acta Chem. Scand. 10 723 (1956)
- (93) A.C.S. Monographs n° 146; Perchlorates, their properties, manufacture  
and uses. Joseph C. SCHUMACHER.  
Reinhold Publishing Corp. (1966)
- (94) O.F. SOLOMON, M. DIMONIE et M. TOMESCU, Macromol. Chem. 56 1 (1962)
- (95) Communication personnelle.

-----

Vu et approuvé

Paris, le 17 Mars 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Paris

Mare Zamansky

Vu  
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert Maller



